

Appunti di
Meccanica Quantistica

di
Alberto Perrotta

Anno Accademico 2011/2012

Introduzione

Le note sono
basate sulle lezioni del corso di *Meccanica
Quantistica* tenuto dal Prof. Alberto Zaf-
faroni nell'Anno Accademico 2011-2012, pri-
mo semestre del terzo anno del CdL di Fisica.
Gli appunti delle lezioni sono stati integrati
con note personali tratte principalmente dai te-
sti (citati in bibliografia) di Cohen-Tannoudji,
Griffiths e Sakurai, cui il docente faceva riferi-
mento. L'ordine con cui gli argomenti sono pre-
sentati non coincide pienamente con quello tenu-
to dal docente. Essendo gli appunti aggiornati di
pari passo (o quasi) con le lezioni, visto il
poco tempo a disposizione è probabile che
si trovino errori di vario tipo oltre a qualche
lacuna: si sottolineano dubbi non risol-
ti, viene fatto riferimento a immagini
inesistenti, vengo-
no omessi alcuni
dettagli.

A. P.

Indice

1	Interpretazione probabilistica del moto	9
1.1	Esperimenti	9
1.1.1	Radiazione di corpo nero	9
1.1.2	Altri esperimenti	10
1.2	Modello di Bohr	11
1.2.1	Esperimento di Stern e Gerlach	11
1.3	Ipotesi di De Broglie	11
1.3.1	Esperimento di Davisson e Germer	12
1.4	Probabilità classica e quantistica - Diffrazione a doppia fenditura . .	12
1.5	Funzione d'onda	13
2	Particella libera	15
2.1	Pacchetti d'onda	16
2.1.1	Trasformata di Fourier	16
2.1.2	Funzione Delta di Dirac	17
2.1.3	Soluzione generale per la particella libera	18
2.1.4	Evoluzione temporale del pacchetto d'onda	20
2.2	Principio di indeterminazione	21
3	Particelle in presenza di potenziale	25
3.1	Equazione di continuità	25
3.2	Stati stazionari	27
3.2.1	Soluzione del caso stazionario	27
3.2.2	Buche e barriere di potenziale	28
3.3	Esempi di potenziali monodimensionali	29
4	Principi della meccanica quantistica	33
4.1	Spazi di Hilbert	33
4.2	Notazione di Dirac	35
4.3	Operatori lineari su spazi di Hilbert	36
4.3.1	Operatori aggiunti e autoaggiunti	38
4.3.2	Teorema spettrale	39

4.4	Principi	40
4.4.1	Esempi	42
4.5	Osservabili compatibili e incompatibili	46
4.5.1	Principio d'indeterminazione	48
5	Dinamica quantistica	51
5.1	Evoluzione temporale - Equazione di Schrödinger	51
5.1.1	Teorema di Ehrenfest	52
5.1.2	Operatore <i>Evoluzione temporale</i>	54
5.1.3	Rappresentazione di Heisenberg	56
5.2	Sistemi conservativi e stati stazionari	57
6	Momento angolare e Spin	59
6.1	Momento angolare	59
6.2	Teoria generale dei momenti angolari	64
6.2.1	Operatori di innalzamento e abbassamento	64
6.3	Spin	66
6.3.1	Descrizione dello spin	68
6.3.2	Spin 1	71
7	Particelle identiche	75
7.1	Prodotto tensoriale	75
7.2	Bosoni e Fermioni	77
8	Atomo di idrogeno	81
8.1	Potenziali a simmetria sferica: riduzione al problema monodimen- sionale	81
8.2	Atomo di idrogeno	84
8.2.1	Potenziale elettrone-protone	84
8.2.2	Soluzioni dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di idro- geno	89
8.2.3	Atomi idrogenoidi	89
8.3	Correzioni relativistiche all'atomo di idrogeno	91
8.3.1	Energia energia nel limite non relativistico	91
8.3.2	Spin-Orbit Coupling	91
8.3.3	Termine di Darwin	92
9	Momento angolare totale	93
9.1	Definizione	93
9.2	Teorema della composizione del momento angolare	94
9.3	Autostati del momento angolare totale	96
9.4	Esercizi	100

10 Metodi di approssimazione	103
10.1 Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo	103
10.1.1 Autostati non degeneri	104
10.1.2 Autostati degeneri	107
10.2 Metodo variazionale	108
10.3 Esempi	111
10.3.1 Forze di Van der Waals	111
10.3.2 Struttura fine dell'atomo d'idrogeno	112
10.3.3 Effetto Stark	113
10.3.4 Effetto Zeeman associato alla struttura iperfine	117
10.4 Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo	118
10.4.1 Formulazione generale	118
10.4.2 Perturbazioni periodiche	123
10.4.3 Regola d'oro di Fermi	125
10.5 Stati metastabili	127
11 Oscillatore armonico	131
11.1 Oscillatore armonico quantistico	132
11.1.1 Risoluzione algebrica	132
11.1.2 Soluzioni per l'oscillatore armonico	134
11.2 Oscillatore armonico tridimensionale	136
11.2.1 Oscillatore isotropo	137
11.2.2 Oscillatori accoppiati	138
11.2.3 Momento angolare orbitale	139
12 Particella in un campo elettromagnetico	141
12.1 Descrizione classica	141
12.1.1 Trasformazioni di gauge in elettromagnetismo	142
12.2 Descrizione quantistica	143
12.3 Particella in un campo magnetico costante	146
12.3.1 Livelli di Landau	147
12.3.2 Gauge simmetrico	149
12.4 Interazione con un'onda elettromagnetica	150
13 Scattering	155
13.1 Approssimazione di Born: metodo di Lippmann-Schwinger	157
13.2 Potenziale di Yukawa	159
13.3 Gradi di libertà interni	161
14 Sistemi a due livelli	163
14.1 Perturbazione costante	163
14.2 Perturbazione periodica	165

15 Meccanica statistica quantistica	167
15.1 Matrice Densità	167
15.2 Esempi	168
16 Approssimazione WKB	171
16.1 Soluzione	171
16.2 Condizioni di raccordo	173
16.3 Effetto tunnel	175
16.4 Esempi	177
17 Quantizzazione del campo elettromagnetico	179
17.1 Campo e-m come collezione di oscillatori armonici	179
17.1.1 Spazio dei fotoni - Spazio di Fock	184
17.2 Emissione spontanea e stimolata	185
Bibliografia	189

1

Interpretazione probabilistica del moto

1.1 Esperimenti

Verso la metà dell'Ottocento fino ai primi del Novecento ci si pongono alcuni problemi, come la **stabilità degli atomi** e la **natura della luce** (e della radiazione elettromagnetica): ci si chiede in particolare se la luce abbia una natura corpuscolare oppure ondulatoria.

1.1.1 Radiazione di corpo nero

Sperimentalmente si osserva che l'energia della radiazione del corpo nero è proporzionale alla temperatura del corpo alla quarta:

$$E \propto T^4$$

E è l'energia *totale* irradiata dal corpo nero: qual è la **densità di energia** per intervallo di frequenza $\rho(\nu)$?

$$\frac{dE}{d\nu} = \rho(\nu) = \varepsilon(\nu) \cdot (\# \text{ modi ammessi per frequenza } \nu) = \frac{8\pi h \nu^2}{c^3} \cdot \varepsilon(\nu) \quad (1.1)$$

dove $\varepsilon(\nu)$ è l'energia associata a ciascun modo ammesso.

Classicamente l'energia di ciascun modo è κT . Sostituendo tale espressione nella 1.1 si ottiene un andamento che non è però coerente con i dati sperimentali (integrando su tutte le frequenze otteniamo $E = \infty$ ad ogni temperatura): si osserva dal grafico che, evidentemente, i modi per frequenze *alte* sono poco eccitati (danno un contributo trascurabile all'energia totale ($\lim_{\nu \rightarrow \infty} \rho(\nu) = 0$ e abbastanza rapidamente perché l'integrale che dà E sia finito).

Ipotesi di Planck - energia quantizzata

Planck per *far tornare i conti* ipotizza che non si possa eccitare nessun modo che abbia energia minore di $h\nu$, *i.e.*, le energie sono **discretizzate**. Da questa ipotesi,

una volta calcolata l'energia media di ciascun modo, e sostituendo nella 1.1, si ha

$$\rho(\nu) = \frac{8 \pi h \nu^2}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.2)$$

con $h = 6.6 \cdot 10^{-34} J s$. Planck trova che la sua relazione è perfettamente in accordo con i dati sperimentali, ma non sa dare una spiegazione di *perché* ciò avvenga.

1.1.2 Altri esperimenti

Effetto Fotoelettrico

Einstein, nel 1905, formula la spiegazione dell'effetto fotoelettrico: afferma che si può vedere la radiazione composta da particelle aventi energia $E = h \nu$.

Una particella di massa nulla (quali quelle associate alla radiazione elettromagnetica) si muove a velocità c in ogni sistema di riferimento e ha energia $E = cp$. Quindi

$$\begin{cases} E = h \nu \\ E = cp \end{cases} \Rightarrow p = h \frac{\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.3)$$

Osservazione. Indicando $\hbar = h/2\pi$, osserviamo che si può scrivere

$$\begin{cases} E = h \nu \\ p = h/\lambda \end{cases} \iff \begin{cases} E = \hbar \omega \\ p = \hbar k \end{cases}$$

con $\omega = 2\pi \nu$ e $k = 2\pi/\lambda$

Effetto Compton

Questo effetto è il fenomeno che si verifica nello scattering della radiazione su un elettrone (una particella di massa m , più in generale ??). Esso conferma la doppia natura della radiazione elettromagnetica (possiamo trattare e risolvere il problema con la dinamica relativistica, considerando la radiazione di frequenza ν composta da fotoni -particelle a massa nulla che si muovono a velocità c - di energia $h \nu$. La relazione che si ottiene è

$$\Delta \left(\frac{1}{\nu} \right) = \frac{\hbar}{m c^2} (1 - \cos \theta) \quad (1.4)$$

con θ angolo di scattering.

Diffrazione di Bragg

Con un esperimenti di diffrazione da un cristallo, si osserva che la radiazione elettromagnetica ha natura ondulatoria: facendo incidere dei raggi X su un reticolo cristallino osserviamo la diffrazione (figure d'interferenza).

1.2 Modello di Bohr

Dagli esperimenti di Balmer (1885, da cui determina alcuni livelli energetici dell'atomo di idrogeno dallo studio delle righe spettrali) e di Franck-Hertz (1914), Bohr costruisce un modello dell'atomo:

- esistono solo alcune orbite stabili con valori energetici fissati;
- la luce emessa ha frequenze fissate;
- orbite circolari con momento angolare quantizzato ($L = \hbar n$).

I raggi delle orbite consentite e le relative energie si possono ricavare da

$$\begin{cases} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m v^2}{r} \\ m v r = \hbar n \end{cases} \implies \begin{cases} r_n = \frac{\hbar^2}{m e^2} n^2 \\ E_n = -\frac{m e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \end{cases}$$

1.2.1 Esperimento di Stern e Gerlach

Nel 1922 Stern e Gerlach osservano che un fascio di atomi (di argento, nel loro caso) che fuoriesce da un forno e attraversa un campo magnetico uniforme si divide in due fasci: ciò indica che il momento magnetico degli atomi non ha una distribuzione continua, ma assume solo determinati valori; questo è dovuto al fatto che il momento angolare degli elettroni che orbitano attorno al nucleo di un atomo (di argento, nel caso specifico) è *quantizzato*, come viene affermato da Bohr.

1.3 Ipotesi di De Broglie

Pur senza una precisa base sperimentale, De Broglie, nel 1924, avanza l'ipotesi che ogni particella (o qualsiasi oggetto massivo) possa avere natura ondulatoria. Precisamente, afferma che ad ogni particella possiamo associare un'onda che abbia lunghezza d'onda

$$\lambda = \frac{h}{|\mathbf{p}|} = \frac{h}{m |\mathbf{v}|} \quad (1.5)$$

Quest'ipotesi è in accordo con il modello di Bohr: se l'elettrone che orbita intorno al nucleo di un'atomo è interpretabile come un'onda, dobbiamo avere che la lunghezza dell'orbita dev'essere un multiplo intero della lunghezza d'onda (altrimenti si avrebbe un'interferenza che *annulla* l'onda-elettrone):

$$2 \pi r = n \lambda = n \frac{h}{m v} \implies m v r = L = n \hbar$$

1.3.1 Esperimento di Davisson e Germer

Un esperimento volto a verificare l'ipotesi di De Broglie è quello del 1928 di Davisson e Germer: osservando lo scattering degli elettroni su una superficie metallica si trova una *distribuzione angolare* con dei picchi in determinati valori. Questo significa che anche per gli elettroni si verificano fenomeni d'interferenza e pertanto *possono essere interpretati* come onde. Se gli elettroni sono accelerati da una differenza di potenziale V , abbiamo, per l'ipotesi di De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \sim \frac{10}{\sqrt{V}} \text{ \AA}$$

Oggi lo stesso esperimento viene effettuato con neutroni termici, *i.e.*, con energia comparabile a κT , per cui si ottiene approssimativamente:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\kappa T}} \sim \frac{30}{\sqrt{T}} \text{ \AA}$$

1.4 Probabilità classica e quantistica - Diffrazione a doppia fenditura

Ora esaminiamo dal punto di vista ideale l'esperimento della diffrazione a doppia fenditura, ma, anziché effettuarlo con una sorgente luminosa, utilizziamo dei proiettili sparati da un cannone *poco preciso*. Sullo schermo verranno contati i proiettili che passano attraverso le fenditure e individuato il punto in cui lo colpiscono. Osserviamo che possiamo eseguire l'esperimento in modo tale che ogni proiettile non sia influenzato dal precedente e quindi la traiettoria di ogni proiettile sia assolutamente indipendente da quella degli altri: basta sparare i proiettili ad intervalli di tempo abbastanza lunghi.

Supponiamo ora di chiudere una delle due fenditure, *e.g.*, la 1. Prima di eseguire l'esperimento ci aspettiamo che, tra i proiettili che passano ce ne saranno alcuni che subiscono una deviazione dovuta al contatto con il bordo ed altri che passano senza deviazioni. Essendo il cannone poco preciso, sullo schermo ci aspetteremo una distribuzione (simile ad una) *gaussiana* attorno al punto in cui giunge un proiettile non deviato.

Se chiudiamo la fenditura 1 e apriamo la 2, e ripetiamo l'esperimento troviamo esattamente la stessa distribuzione traslata. Ripetiamo l'esperimento con entrambe le fenditure aperte: abbiamo che, per quanto detto, il moto di ogni proiettile è indipendente e perciò i proiettili che passano attraverso la fenditura 1 non influenzano quelli che passano dalla 2, e viceversa. La distribuzione di proiettili sullo schermo sarà quindi, classicamente, la somma delle distribuzioni ottenute dalle singole fenditure.

$$P_{1+2} = P_1 + P_2$$

Ora ripetiamo l'esperimento sparando *fotoni* (con una sorgente luminosa e vediamo ora la luce formata da corpuscoli) eseguendo lo stesso procedimento.

Osserviamo che la *quantità* di fotoni giunti in un punto è data dall'intensità della radiazione elettromagnetica in tale punto dello schermo, la quale è proporzionale al modulo del campo elettrico al quadrato.

$$P(x) \propto |\mathbf{E}|^2$$

Per il principio di Huygens, se le fenditure hanno una misura comparabile con quella della lunghezza d'onda della luce, allora sono sorgenti secondarie di onde sferiche. In ogni punto dello spazio vale il principio di sovrapposizione, perciò, se $\psi_1(\mathbf{x})$ e $\psi_2(\mathbf{x})$ sono i valori di una qualsiasi componente di campo elettrico o magnetico delle onde sferiche che hanno come sorgente la fenditura 1 e la fenditura 2, la stessa componente del campo elettrico o magnetico nel punto \mathbf{x} è data dalla loro somma:

$$\psi(\mathbf{x}) = (\psi_1 + \psi_2)(\mathbf{x})$$

Pertanto, passando alla visione corpuscolare della luce, la probabilità di trovare un fotone nel punto \mathbf{x} dello spazio sarà

$$\begin{aligned} P(\mathbf{x}) &= \alpha |\psi(\mathbf{x})|^2 = \alpha |(\psi_1 + \psi_2)(\mathbf{x})|^2 \neq \\ &\neq \alpha |\psi_1(\mathbf{x})|^2 + \alpha |\psi_2(\mathbf{x})|^2 = P_1(\mathbf{x}) + P_2(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (1.6)$$

i.e., la probabilità non è la somma delle probabilità dei singoli casi, pertanto abbiamo che *una fenditura influenza l'altra*, per il fenomeno dell'interferenza. Questo però può essere dovuto al fatto che i fotoni vengono *sparati* contemporaneamente in grandi quantità e potrebbero urtarsi o influenzare reciprocamente la propria traiettoria. Anche inviando un solo fotone alla volta la distribuzione mostra un andamento simile a quello della figura d'interferenza.

Non possiamo pertanto trattare il fotone come una particella in senso classico (come per esempio il proiettile).

1.5 Funzione d'onda

Non essendo il fotone una particella *classica*, non possiamo descrivere la sua traiettoria classicamente, cioè in modo *deterministico*: possiamo avere al più una probabilità di trovarlo in un certo punto dello spazio \mathbf{x} . In analogia con quanto visto prima, nel caso dell'interferenza della luce, riprendendo la 1.6 scriviamo

$$p(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2$$

In realtà p non è una probabilità, ma una *densità di probabilità*, cioè la probabilità di avere \mathbf{x} in un volumetto $dV = dx dy dz$ centrato in $\tilde{\mathbf{x}}$ è $p(\tilde{\mathbf{x}}) dV$.

Definiamo dunque ψ **funzione d'onda** o **ampiezza di probabilità**, dove $|\psi|^2$ è una densità di probabilità (soddisfa la proprietà di normalizzazione):

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} |\psi(\mathbf{x})|^2 = 1 \quad (1.7)$$

se siamo nello spazio tridimensionale.

Si ha quindi che le funzioni d'onda sono un sottoinsieme di

$$\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^n) = \left\{ f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C} \left| \int_{\mathbb{R}^n} d^n \mathbf{x} |f(\mathbf{x})|^2 < \infty \right. \right\}$$

Osservazione. Se ψ è una funzione d'onda che definisce una densità di probabilità $p(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2$, anche $e^{i\phi} \psi$ (con $\phi \in \mathbb{R}$) definisce la stessa densità di probabilità.

2

Particella libera

Consideriamo l'equazione di un'onda elettromagnetica:

$$\square\psi = \nabla^2\psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0 \quad (2.1)$$

Una delle possibili soluzioni è l'onda piana:

$$\psi(\mathbf{x}) = A e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega(k)t)}, \quad \text{con } A \in \mathbb{C} \quad (2.2)$$

in cui i fronti d'onda consistono in piani ortogonali al vettore \mathbf{k} ; il profilo dell'onda si muove con velocità $\omega/|\mathbf{k}|$ nella direzione di \mathbf{k} . Se sostituiamo una soluzione di questa forma in 2.1 troviamo che la relazione di dispersione, *i.e.*, la relazione che lega ω e k , è necessariamente

$$\omega(\mathbf{k}) = c |\mathbf{k}| = c k \quad (2.3)$$

Costruiamo ora un'onda piana che abbia:

$$\begin{cases} \lambda = \frac{h}{|\mathbf{p}|} \\ \nu = \frac{E}{h} \end{cases} \implies \begin{cases} k = |\mathbf{k}| = \frac{|\mathbf{p}|}{h} \\ \omega = \frac{E}{h} \end{cases} \quad (2.4)$$

Se la particella è libera, allora abbiamo che la sua hamiltoniana (energia) è

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.5)$$

da cui ricaviamo, dato il sistema 2.4, che la relazione di dispersione dell'onda è

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar |\mathbf{k}|^2}{2m} = \frac{\hbar}{2m} k^2 \quad (2.6)$$

che osserviamo essere quadratica in k .

Se possiamo associare ad una particella un'onda avente parametri dati da 2.4, costruiamo un'onda piana che corrisponda alla nostra particella libera di massa m ,

energia E e momento \mathbf{p} :

$$\psi(\mathbf{x}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} = A e^{\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} t \right)} \quad (2.7)$$

Quale equazione differenziale alle derivate parziali ha una soluzione come questa?

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \quad (2.8)$$

Questa equazione differenziale è l'**equazione di Shrödinger per la particella libera** di massa m e momento \mathbf{p} .

Osservazione. Che differenza c'è tra l'equazione delle onde 2.1 e la 2.8? Osserviamo che rispetto al tempo la prima è del secondo ordine, mentre la seconda del primo ordine. Questa differenza si traduce nella (o è dovuta alla) diversa relazione di dispersione per le soluzioni dell'una e dell'altra equazione.

Problema. Abbiamo che se la funzione 2.7 è una funzione d'onda (o ampiezza di probabilità) allora definisce una densità di probabilità che è normalizzata, per cui è necessario che $\psi \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3)$, cioè

$$1 = \int d^3\mathbf{x} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \int d^3\mathbf{x} |A|^2 = \infty$$

La funzione d'onda in questione non è a quadrato integrabile su \mathbb{R}^3 , perciò non ha le proprietà necessarie. Per ovviare questo problema restringeremo la funzione d'onda in una regione limitata.

Osservazione. La probabilità (*p.d.f.*) di trovare una particella in un certo punto dello spazio è **costante**.

2.1 Pacchetti d'onda

2.1.1 Trasformata di Fourier

Scriviamo la trasformata di Fourier di una funzione $f(x)$ (in generale complessa, di variabile reale) in questa forma:

$$\hat{f}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} f(x) e^{-i \frac{px}{\hbar}} \quad (2.9)$$

Elenchiamo alcune proprietà della trasformata di Fourier:

$$\bullet \quad f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \hat{f}(p) e^{i\frac{p x}{\hbar}} \quad (\text{trasformata inversa}) \quad (2.10a)$$

$$\bullet \quad \frac{d\widehat{f(x)}}{dx} = \frac{i p}{\hbar} \hat{f}(p) \quad (\text{trasformata della derivata}) \quad (2.10b)$$

$$\bullet \quad \widehat{x^n f(x)}(p) = (i\hbar)^n \frac{d^n}{dp^n} \hat{f}(p) \quad (2.10c)$$

$$\bullet \quad \int dx \overline{g(x)} f(x) = \int dp \overline{\hat{g}(p)} \hat{f}(p) \quad (2.10d)$$

$$\bullet \quad \|f\|_2 = \int dx |f(x)|^2 = \int dp |\hat{f}(p)|^2 = \|\hat{f}\|_2 \quad (2.10e)$$

2.1.2 Funzione Delta di Dirac

Diamo la definizione dal punto di vista *operativo*: diciamo cioè che δ (Delta di Dirac) è quella *funzione* tale che

$$f(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) f(x) \quad (2.11)$$

Questa non è una funzione vera e propria, ma una *distribuzione*. Se volessimo darne una definizione come funzione dovremmo scrivere, poco rigorosamente

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \neq 0 \\ +\infty & \text{per } x = 0 \end{cases} \quad (2.12)$$

Dando una definizione come la 2.11 possiamo immaginare la δ come il limite di una gaussiana con larghezza che tende a 0.

$$\int dx \delta(x) f(x) = \lim_{a \rightarrow +\infty} \int dx \delta_a(x) f(x) = f(0) \quad (2.13)$$

con

$$\delta_a(x) = \sqrt{\frac{a}{2\pi}} e^{-\frac{a}{2}x^2} = \left(\int dx e^{-\frac{a}{2}x^2} \right)^{-1} e^{-\frac{a}{2}x^2} \quad (2.14)$$

Infatti

$$\begin{aligned} \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\int dx e^{-\frac{a}{2}x^2} f(x)}{\int dx e^{-\frac{a}{2}x^2}} &= (\text{con la sostituzione } y = \sqrt{a} x) \\ &= \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\int dx e^{-\frac{y^2}{2}} f\left(\frac{y}{\sqrt{a}}\right)}{\int dx e^{-\frac{y^2}{2}}} = \frac{\int dx e^{-\frac{y^2}{2}} \lim_{a \rightarrow \infty} f\left(\frac{y}{\sqrt{a}}\right)}{\int dx e^{-\frac{y^2}{2}}} \\ &= f(0) \end{aligned}$$

Più in generale l'integrale in 2.11 è

$$\int dx \delta(g(x)) f(x) = \sum_i \frac{f(x_i)}{|g'(x_i)|} \quad (2.15)$$

in cui x_i sono le soluzioni di $g(x) = 0$. Tale risultato si dimostra attraverso un cambio di variabili $y = g(x)$.

Osservazione. Quando $g(x)$ ha uno zero in cui si annulla anche la derivata prima l'espressione 2.15 è formalmente ancora valida, ma l'integrale non è definito (tende a ∞).

Possiamo dare un'altra definizione della Delta Function, basata questa volta sulla trasformata di Fourier di una funzione $f(x)$; è la seguente:

$$\delta(x) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \quad (2.16)$$

Se questa definizione è equivalente alla 2.15, allora è consistente con le seguenti:

$$\begin{aligned} \hat{f}(p) &= \int \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} f(x) e^{-\frac{i}{\hbar} px} \\ f(x) &= \int \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \hat{f}(p) e^{\frac{i}{\hbar} px} \end{aligned}$$

Infatti

$$\begin{aligned} f(x) &= \int \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} px} \left(\int \frac{dy}{\sqrt{2\pi\hbar}} f(y) e^{-\frac{i}{\hbar} py} \right) = \\ &= \int dy f(y) \underbrace{\int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{\frac{ip}{\hbar}(x-y)}}_{=\delta(x-y)} = f(x) \end{aligned}$$

2.1.3 Soluzione generale per la particella libera

L'equazione 2.8 è lineare omogenea e pertanto, prese due sue soluzioni ψ_1 e ψ_2 , anche ogni combinazione lineare di queste è soluzione. Più in generale possiamo costruire una soluzione con una **sovrapposizione lineare** di un numero infinito di funzioni d'onda:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \hat{\psi}(\mathbf{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m}t)} \quad (2.17)$$

Il significato matematico di tale espressione è, appunto, una *combinazione lineare* di soluzioni $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ con coefficienti $\hat{\psi}(\mathbf{p})$. Aniché assumere valori discreti, i coefficienti della combinazione lineare sono dati da una funzione continua (di \mathbf{p}).

Dal punto di vista fisico questo significa che di ogni soluzione $\hat{\psi}(\mathbf{p})$ noi sappiamo determinare il *peso* (che è $\hat{\psi}(\mathbf{p})$); successivamente sommiamo le soluzioni tenendo

conto del relativo peso. Costruiamo così un **pacchetto d'onda** (dove le onde non sono altro che ampiezze di probabilità). L'ampiezza di ciascuna componente è anch'essa una funzione d'onda: è l'ampiezza di probabilità per il momento \mathbf{p} , che costituisce, appunto, il peso di ogni soluzione.

La distribuzione per i momenti è costante nel tempo¹ e pertanto possiamo trovarla, ad esempio, per $t = 0$.

$$\psi(\mathbf{x}, 0) = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \hat{\psi}(\mathbf{p}) e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} \iff \hat{\psi}(\mathbf{p}) = \int \frac{d^3\mathbf{x}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi(\mathbf{x}, 0) e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} \quad (2.18)$$

Data cioè una certa probabilità per i momenti, come detto sopra, costruiamo una soluzione cercando quella all'istante iniziale facendo la trasformata di Fourier inversa e poi, per la dipendenza dal tempo, sostituiamo ad esponente la relazione di dispersione 2.6.

Viceversa, se abbiamo una soluzione ψ , possiamo scomporla utilizzando sempre l'analisi di Fourier: calcoliamo $\hat{\psi}$ applicando la trasformata inversa di ψ calcolata in un certo istante fissato t_0 .

Osserviamo la seguente cosa: $\psi(\mathbf{x}, 0)$ e $\hat{\psi}(\mathbf{p})$ sono l'una la trasformata (o antitrasformata) di Fourier dell'altra, quindi vale l'uguaglianza di Parseval 2.10e, per cui

$$\|\hat{\psi}\|_2 = \|\psi\|_2 = 1$$

i.e., abbiamo che $\hat{\psi}$ è una funzione d'onda $\Leftrightarrow \psi|_{t=0}$ è una funzione d'onda; pertanto $\hat{\psi}$ definisce una densità di probabilità del momento \mathbf{p} .

Domanda. Possiamo dire che anche l'evoluzione temporale di ψ sia una funzione d'onda $\forall t$? Cioè: possiamo dire che la norma in $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3)$ di ψ sia uguale a 1 per qualsiasi valore di t ?

Mostriamo che la derivata rispetto al tempo della norma di ψ è identicamente nulla.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\|\psi\|_2 &= \frac{d}{dt} \int d^3\mathbf{x} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \int d^3\mathbf{x} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \\ &= \int d^3\mathbf{x} \frac{\partial}{\partial t} (\overline{\psi(\mathbf{x}, t)} \psi(\mathbf{x}, t)) = \int d^3\mathbf{x} \left(\frac{\partial \overline{\psi}}{\partial t} \psi + \overline{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \end{aligned}$$

Ora sfruttiamo il fatto che ψ è soluzione dell'equazione di Shrödinger: pertanto avremo (in una sola dimensione)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \overline{\psi}}{\partial t} &= \overline{\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \overline{\psi}}{\partial x^2} \end{aligned}$$

¹Vale solo per la particella libera.

Sostituendo queste relazioni nell'equazione di partenza si ha

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \|\psi\|_2 &= \frac{i\hbar}{2m} \int dx \left(\bar{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x^2} \right) = (\text{per parti}) \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left[\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int dx \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \right) = \\ &= 0 \end{aligned}$$

poiché $\psi \in \mathbb{L}^2$ e pertanto deve tendere a 0 all'infinito e poiché l'integrando è identicamente nullo.

2.1.4 Evoluzione temporale del pacchetto d'onda

Per la particella libera, in 2.1.3 si è mostrato che posizione e momento sono *determinabili* solo in maniera *probabilistica*. Osserviamo che l'evoluzione temporale di ψ è completamente determinata una volta trovata la distribuzione dei momenti: l'andamento nel tempo della funzione d'onda si trova in maniera *deterministica*.

Come si *muove* però una particella nel tempo? Dobbiamo capire come si muove un pacchetto d'onda.

Velocità di fase e di gruppo

Il termine di *fase* di ciascuna componente presente in 2.17 è

$$e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} t)}$$

Dividendo ad esponente per $|\mathbf{p}|$ (che è fissato) si trova una funzione del tipo

$$u(x, t) = f(x - vt)$$

dove risulta essere

$$v = \frac{|\mathbf{p}|}{2m} = v_f \quad (2.19)$$

i.e., la fase (il profilo di ciascuna componente) viene *trasportata* con velocità v_f , detta **velocità di fase**.

Il fenomeno fisico, però, è determinato dal moto del pacchetto, non della singola componente. Abbiamo visto che un generico pacchetto d'onda si scrive come

$$\psi(x, t) = \int dk g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} = \int dk |g(k)| e^{i(kx - \omega(k)t + \alpha(k))} \quad (2.20)$$

dove g è la funzione complessa che dà il peso di ciascuna componente e α è la sua fase.

Osserviamo che l'integrando è una funzione oscillante, modulata da $|g(k)|$. Diciamo Δk il *range* cui appartengono i numeri d'onda delle componenti del pacchetto. Se

l'esponenziale oscilla molto rapidamente su Δk , possiamo supporre che l'integrale sia pressoché nullo. Se invece il periodo dell'oscillazione è comparabile con quello della larghezza del pacchetto Δk (o molto maggiore), allora avremo ψ diverso da 0. Supponiamo di avere un pacchetto con Δk molto piccolo in modo tale che questa ipotesi sia valida: possiamo fare l'approssimazione che l'argomento della fase sia costante, cioè

$$\frac{d}{dk}(kx - \omega(k)t + \alpha(k)) = x - \frac{d\omega}{dk}\bigg|_{\bar{k}} t + \frac{d\alpha}{dk}\bigg|_{\bar{k}} = x - v_g t + x_0 = 0$$

con \bar{k} il valore centrale dell'intervallo Δk .

Abbiamo che v_g è la **velocità di gruppo** (velocità con cui viene trasportata l'ampiezza dell'onda). Il metodo utilizzato per descrivere il moto del pacchetto, *i.e.*, per determinare la velocità di gruppo, è detto **metodo della fase stazionaria**.

Osservazione. Per la particella libera di momento p la velocità di gruppo è

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \left(\frac{p^2}{2m} \right) = \frac{p}{m} = v$$

cioè la velocità classica della particella.

Momento medio

Calcoliamo il momento medio di un pacchetto d'onda come in 2.17.

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int dp p |\hat{\psi}(p)|^2 = \int dp \bar{\hat{\psi}}(p) \hat{\psi}(p) = \\ &= \int dp \bar{\hat{\psi}} \left(-i\hbar \frac{d\psi}{dx} \right) = \int dx \bar{\psi} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi = \\ &= (\psi | A \psi) \end{aligned}$$

dove si ha indicato con $(\cdot|\cdot)$ il prodotto interno in $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$ e dove si ha definito l'operatore

$$A := -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.21)$$

Possiamo definire² quindi il momento di una particella (in questo caso in una sola dimensione) come l'operatore in 2.21.

2.2 Principio di indeterminazione

Una volta trovata una soluzione come *pacchetto* di soluzioni (sommate con il relativo peso) che sono onde piane con k fissato, possiamo passare dal dominio dei momenti

²Si vede in § 4.4

a quello della posizione applicando la trasformata di Fourier alla distribuzione dei \mathbf{p} o l'antitrasformata alla funzione d'onda. Quel che osserviamo è che in tutti i casi, dette Δx e Δp le *larghezze*³ delle distribuzioni per la posizione e per il momento rispettivamente, abbiamo

$$\Delta x \Delta p \sim \hbar$$

Ora dimostriamo uno dei principi fondamentali della meccanica quantistica: il **principio di indeterminazione di Heisenberg**.

Momenti Data una certa densità di probabilità $g(x)$, diciamo che il momento di ordine n è il valore di aspettazione di x^n , *i.e.*,

$$\langle x^n \rangle = \int dx x^n g(x) \quad (2.22)$$

Il momento di ordine 1 è il valore medio di x . Una volta trovato questo possiamo trovare i momenti centrali di ordine n , ovvero il valore di aspettazione di $(x - \langle x \rangle)^n$. In particolare ci interessa la **varianza**, che è il momento centrale di ordine 2. Di questa considereremo la radice quadrata (la **deviazione standard**) che considereremo il vero indice della larghezza della distribuzione e che indichiamo con Δx .

Abbiamo che le densità di probabilità sono $|\psi(x)|^2$ e $|\hat{\psi}(p)|^2$. Le deviazioni standard sono, supponendo che $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$,

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \quad \text{e} \quad \Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle}$$

(in generale avremmo $\Delta y^2 = \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2$).

Per un certo $\lambda \in \mathbb{R}$,

$$\begin{aligned} 0 &\leq \int dx \left| x \psi + \lambda \frac{d\psi}{dx} \right|^2 = \\ &= \int dx \left[x^2 |\psi|^2 + \lambda x \left(\psi \frac{d\bar{\psi}}{dx} + \bar{\psi} \frac{d\psi}{dx} \right) + \lambda^2 \left| \frac{d\psi}{dx} \right|^2 \right] = \\ &= \langle x^2 \rangle + \lambda \int dx x \frac{d}{dx} |\psi|^2 + \lambda^2 \int dx \left| \frac{d\psi}{dx} \right|^2 = \\ &= \langle x^2 \rangle - \lambda \int dx |\psi|^2 + \lambda^2 \int dp \left| \frac{\widehat{d\psi}}{dx} \right|^2 = \\ &= \langle x^2 \rangle - \lambda + \lambda^2 \int dp \frac{p^2}{\hbar^2} |\hat{\psi}|^2 = \\ &= \langle x^2 \rangle - \lambda + \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \langle p^2 \rangle \end{aligned}$$

³Prendiamo la larghezza a mezza altezza.

Abbiamo che il polinomio di secondo grado ottenuto dev'essere sempre non negativo. Il suo discriminante sarà dunque non positivo, per cui si ha

$$\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (2.23)$$

3

Particelle in presenza di potenziale

Nel precedente capitolo abbiamo discusso il caso della particella libera, *i.e.*, in assenza di *campi* esterni. Ora discutiamo come si possa descrivere la posizione di una particella in presenza di un generico potenziale $V(\mathbf{x}, t)$.

Si può dedurre che¹ l'**equazione di Shrödinger** nel caso sia presente un potenziale V ⁽²⁾ è la seguente:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\mathbf{x}, t) \psi \quad (3.1)$$

Osservazione. Se sostituiamo l'equazione dell'onda piana nella 3.1, troviamo che non è soluzione.

3.1 Equazione di continuità

Domanda. Possiamo affermare che, anche in presenza di un potenziale, la proprietà della funzione d'onda soluzione dell'equazione di Shrödinger è normalizzata in ogni istante t se e solo se è normalizzata in un certo istante t_0 fissato? È stato dimostrato che questo vale nel caso della particella libera (§ 2.1.3): vale con un generico potenziale?

Prima di rispondere alla domanda sottolineiamo il fatto che, a rigor di logica, se in una certa regione di spazio diminuisce (aumenta) la probabilità di trovare la particella, allora aumenta (diminuisce) la probabilità di trovarla al di fuori di tale regione³ in modo tale che la somma delle probabilità di trovare la particella dentro o fuori sia 1, cioè totale.

Ora consideriamo l'equazione di Schrödinger 3.1 e il suo complesso coniugato. Quest'ultima è

$$-i\hbar \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \bar{\psi} + V(\mathbf{x}, t) \bar{\psi} \quad (3.2)$$

¹La derivazione dell'equazione è chiara nei prossimi capitoli.

²Si tratta di un'energia potenziale

³Lo stesso possiamo dirlo di una qualsiasi osservabile il cui valore sia compreso in un certo *range*

Combinando le 3.1 e 3.2 ⁴

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 &= \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \psi + \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \bar{\psi} \Delta \psi + V \bar{\psi} \psi + \frac{\hbar^2}{2m} \psi \Delta \bar{\psi} - V \psi \bar{\psi} \right] = \\
 &= \frac{i\hbar}{2m} [\bar{\psi} \Delta \psi - \psi \Delta \bar{\psi}] = \\
 &= \frac{i\hbar}{2m} [(\bar{\psi} \Delta \psi + \nabla \bar{\psi} \cdot \nabla \psi) - (\psi \Delta \bar{\psi} + \nabla \psi \cdot \nabla \bar{\psi})] = \\
 &= -\frac{\hbar}{2mi} \nabla \cdot [\bar{\psi} \nabla \psi - \psi \nabla \bar{\psi}]
 \end{aligned}$$

Definiamo dunque

$$\rho(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 \quad \text{e} \quad \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = \frac{\hbar}{2mi} (\bar{\psi} \nabla \psi - \psi \nabla \bar{\psi}) \quad (3.4)$$

e possiamo scrivere l'equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (3.5)$$

\mathbf{J} è detto **flusso** (o anche **densità di corrente**) di **probabilità**. ρ invece non è altro che la densità di probabilità definita dalla funzione d'onda.

Osservazione. \mathbf{J} è un vettore reale: il fatto che sia dato dalla differenza di un vettore e del suo complesso coniugato fa sì che sia complesso; dividendo per i lo si rende reale.

Esempio 3.1. Qual è il flusso di probabilità per l'onda piana *monocromatica* (nel momento \mathbf{p})?

$$\begin{aligned}
 \psi(\mathbf{x}, t) &= A e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} \Rightarrow \\
 \bullet \quad \rho(\mathbf{x}, t) &= |A|^2 \\
 \bullet \quad \mathbf{J} &= \frac{\hbar}{2mi} \left[\bar{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} \left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} A e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} \right) - A e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} \left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \bar{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} \right) \right] = \\
 &= \frac{|A|^2}{m} \mathbf{p} = |A|^2 \mathbf{v} = \rho \mathbf{v}
 \end{aligned}$$

Abbiamo cioè l'espressione tipica di una densità di corrente.

⁴Osseviamo che se f e \mathbf{v} sono due funzioni di \mathbf{x} (variabile spaziale vettoriale) rispettivamente scalare e vettoriale, allora abbiamo:

$$\nabla \cdot (f \mathbf{v}) = \nabla f \cdot \mathbf{v} + f \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (3.3)$$

Inoltre abbiamo che per una qualsiasi funzione $f(\mathbf{x})$, scriviamo $\Delta f = \nabla \cdot \nabla f$

Osservazione. Notiamo che la 3.5 si può scrivere in forma integrale, e si può vedere quanto volevasi dimostrare, cioè che la funzione d'onda è normalizzata ad ogni tempo t

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}, t) &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x}, t) = \\ &= - \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \nabla \cdot \mathbf{J} = - \oint_{\partial\mathbb{R}^3} da \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0 \end{aligned}$$

L'ultima uguaglianza (limite) è dovuta al fatto che la densità di corrente di probabilità tende a 0 molto rapidamente all'infinito (dove si sta eseguendo un'integrazione di superficie).

3.2 Stati stazionari

Per prima cosa consideriamo potenziali non dipendenti dal tempo: $V = V(\mathbf{x})$. Mostriamo che si può eliminare la dipendenza del tempo dall'equazione di Schrödinger utilizzando il metodo di **separazione delle variabili**. Cerchiamo soluzioni del tipo:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \varphi(\mathbf{x}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (3.6)$$

Sostituendo questa nell'equazione 3.1, abbiamo

$$i\hbar \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) \varphi e^{-\frac{i}{\hbar} E t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi + V \varphi \right] e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

i.e.,

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi + V \varphi = E \varphi} \quad (3.7)$$

detta **equazione di Schrödinger stazionaria**.

Osservazione. Le norme in \mathbb{L}^2 di φ e di ψ sono identiche, poiché la dipendenza dal tempo di ψ è all'interno di un termine di fase, che ha modulo unitario. Quindi

$$\psi \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3) \Leftrightarrow \varphi \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3)$$

Osservazione. Nel caso di stati stazionari la densità di probabilità per la posizione **non** dipende dal tempo.

3.2.1 Soluzione del caso stazionario

Come troviamo le soluzioni di 3.7?

Prima cerchiamo gli stati stazionari cercando soluzioni del tipo 3.6. In seguito andiamo a vedere se la soluzione è fisicamente accettabile, cioè se $\varphi \in \mathbb{L}^2$ quindi normalizzabile.

Definiamo l'operatore

$$H := -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{x}) \quad (3.8)$$

Il problema di capire quali siano i valori dell'energia E per cui si possano trovare delle soluzioni di 3.7 si riduce alla risoluzione di un'equazione agli autovalori: i livelli di E concessi sono tutti e soli i valori dello *spettro* dell'operatore H .

Si tratta quindi di risolvere

$$H \varphi = E \varphi \quad (3.9)$$

a cui si aggiunge la condizione di *normalizzabilità* della soluzione.

Poiché poi l'equazione 3.7 è lineare, allora se φ_E è l'autofunzione relativa all'autovalore (generalizzato) E , allora anche una qualsiasi combinazione lineare delle φ_E sarà soluzione.

Il nostro scopo è però trovare una soluzione per la ψ (la funzione d'onda vera e propria). Trovate le φ_E , la funzione d'onda corrispondente sarà

$$\psi_E(\mathbf{x}, t) = \varphi_E(\mathbf{x}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}}$$

Se σ_P è lo spettro puntuale di H e σ_C quello continuo, allora la generica soluzione è

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{E \in \sigma_P} \alpha(E) \psi_E(\mathbf{x}, t) + \int_{\sigma_C} dE g(E) \psi_E(\mathbf{x}, t) \quad (3.10)$$

3.2.2 Buche e barriere di potenziale

Trattiamo problemi *monodimensionali* in cui il potenziale sia *costante a tratti*, con la particolarità di costituire *gradini* o *buche*. Troviamo in questo caso delle soluzioni della 3.7 che diventa

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V - E) \varphi \quad (3.11)$$

La soluzione deve soddisfare le seguenti due proprietà.

Condizioni di raccordo Se x_0 è un punto di discontinuità del potenziale $V(x)$, per un certo ε tendente a 0:

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} dx \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \varphi'(x_0+\varepsilon) - \varphi'(x_0-\varepsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} dx [V(x) - E] \varphi(x) \rightarrow 0 \quad (3.12)$$

i.e., la derivata prima di φ è continua. Questa condizione, insieme alla continuità di φ dà le condizioni di raccordo.

Normalizzabilità Un'altra condizione che si richiede è che la soluzione sia $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$. Accettiamo però anche soluzioni limite che non sono $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$ quali l'equazione dell'onda piana monocromatica (nel momento). In questo caso, abbiamo visto che la funzione d'onda è *costante* e diversa da 0, pertanto non è a quadrato integrabile su tutto \mathbb{R} . La descrizione nel dominio dei momenti è una funzione δ di Dirac. Tale funzione si può definire come caso limite di una gaussiana normalizzata avente larghezza nulla. In generale, quando abbiamo una distribuzione gaussiana nei momenti (abbiamo un *pacchetto* d'onde) abbiamo una funzione d'onda gaussiana in modo tale che sia *saturato* il principio d'indeterminazione di Heisenberg:

$$\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2}$$

In generale $\Delta p \neq 0 \neq \Delta x$ e quindi si hanno soluzioni normalizzabili. Casi limite come l'onda piana monocromatica saranno accettate nonostante non siano \mathbb{L}^2 .

3.3 Esempi di potenziali monodimensionali

Gradino

Supponiamo di avere un potenziale $V(x)$ definito come segue:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \leq 0 \\ V_0 > 0 & \text{per } x > 0 \end{cases}$$

Chiamiamo φ_1 la soluzione nella regione $x \leq 0$ e φ_2 quella per $x > 0$. Le soluzioni avranno la forma

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} \quad (3.13)$$

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x} \quad (3.14)$$

Osservazione. Abbiamo in tutto quattro costanti d'integrazione con due sole equazioni. Necessariamente queste non sono tutte indipendenti, perché ci sia l'unicità della soluzione. Le relazioni tra le costanti si ottengono imponendo le condizioni di raccordo.

Osservazione. Nel caso classico, un problema di questo tipo può essere risolto qualitativamente in questo modo:

- per $E > V_0$ la particella che proviene dalla regione con $x < 0$ incontrerà uno *salto* che farà diminuire la sua velocità, senza che la particella cambi il verso del suo moto; se proviene dalla regione con $x > 0$ la sua velocità sarà aumentata;

- per $0 < E < V_0$ la particella non può stare nella regione con $x > 0$, poiché (la sua energia cinetica) sarebbe $E - V_0 < 0$, classicamente impossibile; se invece la particella incontra il gradino *da sinistra*, allora non riuscirà a superarlo, proprio per quanto detto e verrà respinta indietro con uguale velocità

Osservazione. Altra cosa da notare: i primi addendi nelle soluzioni in 3.13 e 3.14 sono le equazioni di onde (o particelle) che si muovono con velocità positiva (da x negative a positive), mentre i secondi addendi indicano onde che si muovono con velocità opposta. Risolviamo il problema considerando solo particelle che inizialmente si trovano nella regione $x < 0$ e hanno velocità positiva e quindi ipotizziamo che non ci siano particelle nella regione $x > 0$ che si muovono con velocità negativa. Pertanto possiamo supporre da subito che $B_2 = 0$.

Dalle condizioni raccordo

$$\begin{cases} \varphi_1(0) = \varphi_2(0) \\ \varphi'_1(0) = \varphi'_2(0) \end{cases} \implies \begin{cases} A_1 + B_1 = A_2 \\ k_1(A_1 - B_1) = k_2 A_2 \end{cases}$$

Da cui possiamo ricavare B_1 e A_2 in funzione di A_1 :

$$B_1 = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A_1 \quad \text{e} \quad A_2 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A_1$$

Scriviamo la corrente di probabilità che nel caso stazionario, in cui scriviamo soluzioni del tipo 3.6, risulta essere (poiché siamo in una sola dimensione)

$$\begin{aligned} J(x) &= \frac{\hbar}{2mi} (\bar{\varphi} \varphi' - \varphi \bar{\varphi}') = \\ &= \begin{cases} J_1(x) = \frac{\hbar k_1}{m} (|A_1|^2 - |B_1|^2) & \text{per } x < 0 \\ J_2(x) = \frac{\hbar k_2}{m} |A_2|^2 & \text{per } x > 0 \end{cases} \end{aligned}$$

In $J_1(x)$ riconosciamo due addendi che sono le correnti *incidente* $J_{\text{inc}} = \hbar k_1/m |A_1|^2$ e *riflessa* $J_{\text{rif}} = -\hbar k_1/m |B_1|^2$. Identifichiamo invece $J_2(x)$ con la corrente *trasmessa*, cioè quella della probabilità che una corrente passi il punto di discontinuità.

Definiamo anche i coefficienti di **riflessione** R e **trasmissione** T rispettivamente come la frazione di corrente incidente che dopo l'*urto* viene riflessa e trasmessa.

$$R = \left| \frac{J_{\text{rif}}}{J_{\text{inc}}} \right| \quad \text{e} \quad T = \left| \frac{J_{\text{tras}}}{J_{\text{inc}}} \right| \quad (3.15)$$

Logicamente (si ottiene anche immediatamente dall'equazione di continuità mostrando che nel caso stazionario $\partial \rho / \partial t = 0$ e quindi la divergenza di \mathbf{J} è nulla) si ha che la quantità di corrente riflessa più quella trasmessa deve dare la corrente incidente, cioè vale che

$$R + T = 1 \quad (3.16)$$

Una volta trovati i coefficienti R e T , 3.16 è una condizione da verificare (necessaria).

$$R = \frac{\frac{\hbar k_1}{m} |B_1|^2}{\frac{\hbar k_1}{m} |A_1|^2} = \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 + k_2)^2}$$

$$T = \frac{\frac{\hbar k_2}{m} |A_2|^2}{\frac{\hbar k_1}{m} |A_1|^2} = \frac{4 k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}$$

continua⁵

...

Potenziali deltiiformi

Supponiamo di avere un potenziale limitato $V(x)$ a cui si somma un contributo del tipo

$$\alpha \delta(x - x_0)$$

i.e., una delta function centrata in x_0

Le condizioni di raccordo sono date dalla **continuità** in x_0 e dalla seguente:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varphi'(x_0 + \varepsilon) - \varphi'(x_0 - \varepsilon) = \frac{2m \alpha}{\hbar^2} \varphi(x_0) \quad (3.17)$$

Infatti, integrando l'equazione di Schrödinger come in 3.12, in questo caso si ottiene

$$\int_{x_0 - \varepsilon}^{x_0 + \varepsilon} dx \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi''(x) + [\alpha \delta(x - x_0) + V(x)] \varphi(x) \right) \rightarrow 0 \quad (3.18)$$

dove

$$\int_{x_0 - \varepsilon}^{x_0 + \varepsilon} \alpha \delta(x - x_0) \varphi(x) dx = \alpha \varphi(x_0) \quad (3.19)$$

Pacchetti d'onda - Metodo della fase stazionaria

Pacchetto ben localizzato che incide contro una barriera di potenziale qualsiasi: prendiamo ad esempio un potenziale deltiiforme

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \gamma \delta(x) \quad \text{con } \gamma > 0$$

Dobbiamo:

- risolvere il problema trovando le soluzioni per un'onda piana con numero d'onda k (conveniente scrivere le soluzioni come *modulo per la fase*);

⁵Esercizi svolti su Claude Cohen-Tannoudji, *Quantum Mechanics*, vol 1, appendici del primo capitolo.

- costruire pacchetti d'onda facendo un integrale di Fourier e pesando le soluzioni con una funzione reale $g(k)$ che supponiamo essere molto ristretta attorno al valore $k = k_0$ (con il metodo della fase stazionaria la forma precisa di g non rientra nella soluzione);
- poiché il pacchetto è ben localizzato nello spazio dei momenti potremo supporre che su di esso la fase sia pressoché costante e quindi potremo porre

$$\left. \frac{\partial}{\partial k} \text{fase}(t; k) \right|_{k_0} = 0 \quad (3.20)$$

i.e., applichiamo il metodo della fase stazionaria.

Le equazioni risultanti da 3.20 danno l'equazione del moto del centro del pacchetto d'onda (incidente, riflesso, trasmesso).

4

Principi della meccanica quantistica

Ora vediamo i principali concetti e metodi matematici sui quali si basano i *principi fondamentali* della meccanica quantistica.

4.1 Spazi di Hilbert

Definizione 4.1 (Forma sesquilineare (hermitiana)). Sia V uno spazio vettoriale su \mathbb{C} , una forma sesquilineare è un'applicazione $(\cdot, \cdot) : V \times V \rightarrow \mathbb{C}$ t.c. $\forall \lambda_j, \mu_i \in \mathbb{C}$ e $x, y, z \in V$ si ha:

$$(i) \quad (\lambda_1 x + \lambda_2 y, z) = \lambda_1^*(x, z) + \lambda_2^*(y, z)$$

$$(ii) \quad (x, \mu_1 y + \mu_2 z) = \mu_1(x, y) + \mu_2(x, z)$$

Una forma sesquilineare si dice hermitiana se $\forall x, y \in V$ si ha $(x, y) = (y, x)^* = \overline{(y, x)}$.

Lemma 4.1. Una forma sesquilineare è hermitiana se e solo se è definita positiva, i.e., $\forall x \in V$ si ha $(x, x) \geq 0$ e vale $(x, x) = 0 \Leftrightarrow x = 0$

Definizione 4.2 (Spazio di Hilbert). Si dice spazio di Hilbert \mathcal{H} uno spazio vettoriale (lineare) dotato di prodotto interno (i.e., forma sesquilineare hermitiana, i.e., definita positiva).

Osservazione. Uno spazio di Hilbert è un caso particolare di spazio normato: in uno spazio vettoriale, il prodotto interno (\cdot, \cdot) induce naturalmente la norma $\|\cdot\|$: per $x \in \mathcal{H}$, $\|x\| = \sqrt{(x, x)}$.

Alcuni esempi:

(i) \mathbb{C}^n , con il prodotto interno

$$(\psi, \varphi) = \sum_{i=1}^n \psi_i^* \varphi_i$$

è uno spazio di Hilbert n -dimensionale.

(ii) $\mathbb{L}^2(\Omega)$, con il prodotto interno

$$(\psi, \varphi) = \int_{\Omega} dx \psi^*(x) \varphi(x)$$

è uno spazio di Hilbert infinito-dimensionale.

Definizione 4.3 (Base di Hilbert). Una base di uno spazio di Hilbert \mathcal{H} è un *sistema ortonormale completo* $\{e_j\}_{j \in I}$ tale che

$$(e_n, e_m) = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & \text{se } n = m \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (\text{ortonormalità})$$

e $\forall \psi \in \mathcal{H}$ esiste un insieme di coefficienti $\{\psi_n\}$ per cui

$$\psi = \sum_{n \in I} \psi_n e_n \quad \text{dove} \quad \psi_n = (e_n, \psi)$$

Teorema 4.2. Una base di uno spazio di Hilbert è al più infinito numerabile.

Da questo teorema abbiamo che la base di uno spazio di Hilbert non può avere la potenza del continuo. Possiamo praticamente *indicizzare* i vettori della base dello spazio di Hilbert con dei numeri interi (o discreti in genere) che appartengano ad un insieme finito o infinito numerabile. Si ha però che ogni elemento di Hilbert si può scrivere anche come *somma* di certe funzioni e_p che dipendono da un parametro p continuo: la somma è in questo caso un'integrale. Gli e_p non appartengono allo spazio di Hilbert, ma a uno spazio che lo contiene: è uno **spazio di distribuzioni**. Gli elementi e_p costituiscono una **base generalizzata**. Non appartenendo allo spazio di Hilbert il prodotto scalare tra elementi di una base generalizzata non è ben definito. Non si può nemmeno scrivere la condizione di normalizzazione come nella definizione 4.3.

Esempio 4.1. Un esempio di base generalizzata per $\mathcal{H} = \mathbb{L}^2(\mathbb{R})$ è quella costituita dalle onde piane. Infatti $\varphi \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R})$ si può scrivere come integrale di Fourier

$$\varphi = \int \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \hat{\varphi}(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} \quad (4.1)$$

Posso definire

$$e_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p x} \quad (4.2)$$

e scrivere quindi

$$\varphi = \int dp \hat{\varphi}(p) e_p \quad (4.3)$$

Possiamo provare a scrivere la condizione di ortonormalità degli elementi della base generalizzata applicando la definizione di prodotto interno in \mathbb{L}^2 , nonostante

questo non sia ben definito.

$$\begin{aligned}(e_p, e_{p'}) &= \int dx e_p^* e_{p'} = \int \frac{dx}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} p x} e^{\frac{i}{\hbar} p' x} = \\ &= \int \frac{dx}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} (p' - p)x} = \int \frac{dy}{2\pi} e^{i(p' - p)y} = \\ &= \delta(p' - p)\end{aligned}$$

i.e., la Delta di Dirac.

In conclusione abbiamo le seguenti relazioni:

- $e_n \in \mathcal{H} \quad \longleftrightarrow \quad e_p \in \mathcal{H}' \supset \mathcal{H}$
- $\sum_n \quad \longleftrightarrow \quad \int_{\mathbb{R}}$
- $\delta_{nm} \quad \longleftrightarrow \quad \delta(p' - p)$

Definizione 4.4 (Funzionale lineare - Spazio Duale). Sia V uno spazio vettoriale su campo \mathbb{K} . Un *funzionale lineare su V* è una mappa lineare

$$f : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{K}$$

L'insieme di tutti i funzionali lineari su V si dice *spazio duale di V* e si indica V^* .

Teorema 4.3 (Rietz). *Ogni spazio vettoriale è isomorfo al relativo spazio duale.*

4.2 Notazione di Dirac

La notazione introdotta da Dirac nell'ambito della meccanica quantistica è molto comoda nella manipolazione di operatori e prodotti interni in spazi di Hilbert.

Vettori *ket*

Ogni vettore dello spazio degli stati viene chiamato *ket* e si indica tra i simboli $|\cdot\rangle$. Ad un elemento di uno spazio di Hilbert, *e.g.*, una funzione d'onda \mathbb{L}^2 , associamo un *ket* (vettore):

$$\psi(\mathbf{x}, t) \in \mathcal{H} \quad \Leftrightarrow \quad |\psi\rangle \in \text{spazio degli stati}$$

Definiamo il vettore *ket* (o semplicemente *vettore*) tale che

$$|\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2\rangle = \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle \quad (4.4)$$

Vettori *bra*

Ogni funzionale lineare, cioè ogni vettore del duale dello spazio degli stati è rappresentato da un *bra* (covettore). Se χ è un funzionale lineare di \mathcal{H} (cioè $\chi \in \mathcal{H}^*$), $\langle \chi |$ appartiene al duale dello spazio degli stati. Il funzionale χ che agisce sul vettore $|\psi\rangle$ si scrive giustapponendo i simboli *bra* e *ket*:

$$\chi(|\psi\rangle) = \langle \chi | \psi \rangle \quad (4.5)$$

Corrispondenza *bra-ket*

Dato un qualsiasi vettore $\varphi \in \mathcal{H}$ possiamo definire il funzionale lineare L_φ tale che $\psi \mapsto L_\varphi(\psi) = (\varphi, \psi)$ (isomorfismo di Rietz). Si può scrivere, in notazione di Dirac:

$$L_\varphi = \langle \varphi | \Rightarrow (\varphi, \psi) = (| \varphi \rangle, | \psi \rangle) = \langle \varphi | \psi \rangle \quad (4.6)$$

Dalla definizione del prodotto interno, in particolare dalla sesquilinearità, si deduce

$$\langle \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 | = \lambda_1^* \langle \psi_1 | + \lambda_2^* \langle \psi_2 | \quad (4.7)$$

4.3 Operatori lineari su spazi di Hilbert

Definizione 4.5 (Operatore lineare). Si dice *operatore* (lineare) su V un'applicazione lineare $A : V \rightarrow V$.

Considereremo sempre operatori lineari su spazi di Hilbert \mathcal{H} . Con la notazione di Dirac scriveremo, per $\psi = \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2$,

$$A(| \psi \rangle) = A| \psi \rangle = \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle = \lambda_1 A| \psi_1 \rangle + \lambda_2 A| \psi_2 \rangle$$

Due esempi di operatori lineari sono i seguenti

- (i) **posizione:** $\hat{x} : \psi \mapsto x \psi$
- (ii) **momento:** $\hat{p} : \psi \mapsto -i \hbar \partial \psi / \partial x$

Rappresentazione matriciale

Per ogni endomorfismo L_A in uno spazio vettoriale n -dimensionale si può sempre trovare una matrice $n \times n$ tale che

$$L_A(\mathbf{x}) = A \mathbf{x}$$

cioè dell'operatore in uno spazio V n -dimensionale possiamo dare una rappresentazione matriciale.

Possiamo generalizzare questo concetto anche a spazi infinito-dimensionali, introducendo *matrici infinite*. Come viene costruita la matrice dell'operatore lineare?

Scriviamo ψ' il trasformato di ψ attraverso l'operatore A . Se $\{e_n\}$ è la base dello spazio di Hilbert cui appartengono ψ e ψ' , allora, per la definizione 4.3 scriviamo (con la notazione di Dirac)

$$\begin{aligned} | \psi \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n | e_n \rangle & \text{con } \psi_n &= \langle e_n | \psi \rangle \\ | \psi' \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \psi'_n | e_n \rangle & \text{con } \psi'_n &= \langle e_n | \psi' \rangle \end{aligned}$$

La componente m -esima di ψ' si scrive (dal prodotto tra matrici riga per colonna)

$$\psi'_m = \sum_{n=0}^{\infty} A_{mn} \psi_n \quad (4.8)$$

e anche

$$\begin{aligned} \psi'_m &= \langle e_m | \psi' \rangle = \langle e_m | A | \psi \rangle = \langle e_m | A | \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n e_n \rangle = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n \langle e_m | A | e_n \rangle \end{aligned}$$

Quindi l'entrata mn -esima della matrice dell'operatore A è

$$A_{mn} = \langle e_m | A | e_n \rangle \quad (4.9)$$

i.e., la componente del trasformato di e_n lungo la *direzione* di e_m .

Operazioni tra operatori

Dati due operatori A e B in uno spazio di Hilbert possiamo definirne somma, prodotto e alcune funzioni che possono essere espresse in termini delle prime due.

Somma $(A + B)|\psi\rangle = A|\psi\rangle + B|\psi\rangle$

Prodotto $(A \cdot B)|\psi\rangle = A|B\psi\rangle = A(B|\psi\rangle)$

Altre funzioni

(i) **Potenza (intera)** $A^n = A \cdot \dots \cdot A$ n volte;

(ii) **Esponenziale** $e^A = \sum_{n=0}^{\infty} A^n / n!$

Definizione 4.6 (Commutatore). Dati due operatori A e B definiamo *commutatore* di A e B l'operatore

$$[A, B] = A \cdot B - B \cdot A$$

Lemma 4.4. Siano A, B, C operatori in \mathcal{H} ; valgono le seguenti proprietà:

(i) $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$

(ii) $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$

In generale il commutatore di due operatori non è l'operatore nullo. Consideriamo ad esempio gli operatori posizione e momento

$$\begin{aligned}
 [\hat{x}, \hat{p}]\psi &= \hat{x} \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \hat{p}(x\psi) = \\
 &= -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) (x\psi) = \\
 &= i\hbar \psi \\
 \implies [\hat{x}, \hat{p}] &= i\hbar
 \end{aligned}$$

Abbiamo che il commutatore di posizione e momento è un multiplo dell'identità.

4.3.1 Operatori aggiunti e autoaggiunti

Definizione 4.7 (Aggiunto). Sia \mathcal{H} uno spazio di Hilbert, A un operatore in \mathcal{H} , φ, ψ una coppia di elementi di \mathcal{H} .

L'aggiunto di A , che si indica con A^\dagger , è l'operatore tale che

$$(\varphi, A\psi) = (A^\dagger\varphi, \psi)$$

In notazione di Dirac:

$$\begin{aligned}
 \langle A\varphi | \psi \rangle &= (A\varphi, \psi) = (\varphi, A^\dagger\psi) = \langle \varphi | A^\dagger | \psi \rangle \\
 \implies \langle A\varphi | &= \langle \varphi | A^\dagger
 \end{aligned}$$

Osservazione. L'aggiunto di un operatore rappresentato dalla matrice A risulta essere l'operatore rappresentato dalla matrice

$$A^\dagger = A^{T*} = (A^T)^* = (A^*)^T$$

i.e., dalla matrice trasposta coniugata di A .

Definizione 4.8 (Autoaggiunto). Un operatore A in \mathcal{H} si dice *autoaggiunto* se $A = A^\dagger$, *i.e.*, se abbiamo

$$A\psi = A^\dagger\psi \quad \forall \psi \in \mathcal{D}(A) = \mathcal{D}(A^\dagger)$$

Nel caso in cui il dominio di A e di A^\dagger non coincidano, ma $\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{D}(A^\dagger)$, allora si dice che A è un operatore *simmetrico* e A^\dagger è un'*estensione* di A .

Non ci faremo di qui in poi problemi sul dominio degli operatori: supporremo che gli operatori siano definiti su tutto lo spazio di Hilbert e siano autoaggiunti.

Esempio 4.2. Gli si può verificare facilmente che gli operatori posizione \hat{x} e momento \hat{p} sono autoaggiunti.

$$(i) \quad \langle \varphi | x\psi \rangle = \int dx \varphi^*(x) x\psi(x) = \int dx [x\varphi(x)]^* \psi(x) = \langle x\varphi | \psi \rangle$$

(ii)

$$\begin{aligned}
\langle \varphi | \hat{p} \psi \rangle &= \langle \varphi | -i\hbar \partial_x \psi \rangle = \int dx \varphi^*(x) [-i\hbar \partial_x \psi(x)] = \\
&= -i\hbar \varphi^*(x) \psi(x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar \int dx \partial_x \varphi^*(x) \psi = \\
&= \int dx [-i\hbar \partial_x \varphi(x)]^* \psi(x) = \langle \hat{p} \varphi | \psi \rangle
\end{aligned}$$

(si ha utilizzato l'ipotesi che φ e ψ tendano a 0 all'infinito, poiché sono \mathbb{L}^2)

Osservazione. Il prodotto di due operatori autoaggiunti in generale non è autoaggiunto:

$$(\hat{x} \cdot \hat{p})^\dagger = \hat{p}^\dagger \cdot \hat{x}^\dagger = \hat{p} \cdot \hat{x}$$

diverso da $\hat{x} \cdot \hat{p}$

4.3.2 Teorema spettrale

Nell'ipotesi in cui A sia un operatore autoaggiunto in uno spazio di Hilbert \mathcal{H} abbiamo che:

- (a) tutti gli autovalori sono **reali**;
- (b) autovettori relativi ad autovalori distinti sono ortogonali, cioè

$$\begin{cases} A|\psi_1\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle \\ A|\psi_2\rangle = \lambda_2|\psi_2\rangle \end{cases} \quad \text{e} \quad \lambda_1 \neq \lambda_2 \quad \implies \quad \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$$

- (c) è possibile trovare una base (generalizzata) di autovettori, cioè esistono

- $\{e_n\} : e_n \in \mathcal{H}$ tali che $A|e_n\rangle = \alpha_n|e_n\rangle$
- $\{f_\lambda\} : f_\lambda \in \mathcal{H}' \supset \mathcal{H}$ tali che $A|f_\lambda\rangle = \lambda|f_\lambda\rangle$

per cui

$$\langle e_n | e_m \rangle = \delta_{nm}, \quad \langle e_n | f_\lambda \rangle = 0, \quad \langle f_\lambda | f_{\lambda'} \rangle = \delta(\lambda - \lambda')$$

e tali che $\forall \psi \in \mathcal{H}$ possiamo scrivere

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |e_n\rangle + \int d\lambda g(\lambda) |f_\lambda\rangle$$

Notazione. Per semplicità, più avanti, indichiamo l'autovettore (*auto-ket*) con lo stesso simbolo dell'autovalore corrispondente. Per esempio, nei casi sopra: $|e_n\rangle \rightarrow |n\rangle$ e $|f_\lambda\rangle \rightarrow |\lambda\rangle$. Quel che distingue autovettori da autovalori sarà il fatto di rappresentare o meno l'oggetto tra i simboli $|\cdot\rangle$.

4.4 Principi

Principio I

Lo stato di un sistema ad un tempo t_0 fissato è dato da un vettore $|\psi(t_0)\rangle$ in uno spazio di Hilbert \mathcal{H} normalizzato a 1, *i.e.*,

$$\langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle = 1$$

Principio II

Ogni grandezza fisica (*osservabile*) A è descritta da un operatore autoaggiunto A .

Esempio 4.3. Posizione: \hat{x} ; momento: \hat{p} ; l'energia è data dall'operatore H (hamiltoniano), l'operatore autoaggiunto ottenuto sostituendo gli operatori posizione e momento nell'hamiltoniana classica.

Principio III

I possibili valori di una misura dell'osservabile A sono tutti e soli gli elementi dello *spettro* dell'operatore A ,

$$\sigma(A) = \{\lambda \in \mathbb{R} | \exists \psi \in \mathcal{H} \text{ t.c. } A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle\}$$

Se $|n\rangle \in \mathcal{H}$ è lo stato del sistema ed è autovettore relativo ad un autovalore a_n (dello spettro discreto) allora la probabilità di ottenere a_n come risultato della misura di A è 1 (gli autostati hanno un valore determinato dell'osservabile).

Principio IV

Per il teorema spettrale ogni stato del sistema è combinazione lineare degli autostati:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$$

Se scegliamo la base di autovettori tale che $\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$ allora la probabilità che la misura dia come risultato a_n è

$$P(A = a_n) = P(a_n) = |c_n|^2 = |\langle n | \psi \rangle|^2 \quad (4.10)$$

(per l'ipotesi sull'ortonormalizzazione degli autovettori è rispettato l'assioma della probabilità per cui $\sum_n P(a_n) = 1$)

Dato lo stato del sistema ψ , il valore medio dell'osservabile A è

$$\langle A \rangle_\psi = \sum_n a_n P(a_n) = \sum_n a_n |\langle n | \psi \rangle|^2 \quad (4.11)$$

Poiché

$$\begin{cases} A|\psi\rangle = A\left(\sum_n c_n |n\rangle\right) = \sum_n c_n A|n\rangle = \sum_n a_n c_n |n\rangle \\ \langle\psi| = c_m^* \langle m| \end{cases}$$

allora

$$\langle\psi|A|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n a_n \langle m|n\rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n a_n \delta_{nm} = \sum_n a_n |c_n|^2 \quad (4.12)$$

che coincide con l'espressione per il valor medio di A dato lo stato $|\psi\rangle$:

$$\boxed{\langle\mathcal{A}\rangle_\psi = \langle A\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle} \quad (4.13)$$

Nei casi precedenti si aveva però che ad ogni autovalore dell'operatore A corrispondeva un autospazio di dimensione 1 (un solo autovettore). In più abbiamo considerato i valori dell'osservabile che corrispondono ad autovalori *veri* (dello spettro discreto). Bisogna generalizzare le espressioni per la probabilità al caso di degenerazione degli autovalori (cioè al caso di autovalori con relativo autospazio di dimensione maggiore di 1) e nel caso di autovalori generalizzati (dello spettro continuo).

(a) **Autovalori degeneri:** l'equazione agli autovalori si scriverà

$$A|n, \alpha\rangle = a_n |n, \alpha\rangle \quad \text{con } \alpha \in \{1, 2, \dots, d_n\}$$

dove d_n è la dimensione dell'autospazio relativo all'autovalore a_n . In generale per $\alpha \neq \alpha'$ non si ha $\langle n, \alpha | n, \alpha' \rangle = 0$ (cioè due autovettori relativi allo stesso autovalore non sono necessariamente ortogonali) ma possiamo rendere ortonormale tra loro gli elementi della base di ciascun autospazio, in modo tale da avere

$$\langle n, \alpha | m, \alpha' \rangle = \delta_{nm} \delta_{\alpha\alpha'}$$

cioè la base degli autovettori sia effettivamente ortonormale. Possiamo scrivere, per qualsiasi stato ψ

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{\alpha=1}^{d_n} c_{n\alpha} |n, \alpha\rangle$$

e la probabilità di avere il valore a_n in una misura sarà

$$P(a_n) = \sum_{\alpha=1}^{d_n} |c_{n\alpha}|^2 = \sum_{\alpha=1}^{d_n} |\langle n, \alpha | \psi \rangle|^2 \quad (4.14)$$

(b) **Valori dello spettro continuo:** l'equazione agli autovalori è

$$A|a\rangle = a|a\rangle$$

e abbiamo visto che nell'espressione di uno stato $\psi \in \mathcal{H}$ sulla base generalizzata, la parte dell'integrale sarà del tipo

$$\int da c(a) |a\rangle$$

La densità di probabilità per $A = a$ (i.e., la probabilità di avere $A \in [a, a + da)$) è

$$P(a \leq A < a + da) = f(a) = |c(a)|^2 = |\langle a | \psi \rangle|^2 \quad (4.15)$$

Principio V

Dopo una misura di \mathcal{A} che abbia dato il valore a_n , l'indeterminazione originale scompare: ogni misura immediatamente successiva¹ darà come risultato il valore a_n .

Si dice che la funzione d'onda *precipita* dallo stato iniziale all'autostato relativo ad a_n :

$$\text{Prima: } |\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \longrightarrow \text{Dopo: } |\psi\rangle = |n\rangle \quad (4.16)$$

Se invece l'autovalore è degenere la nuova funzione d'onda sarà la *proiezione* della vecchia funzione d'onda sull'autospazio relativo ad a_n (si perdono le somme su n):

$$\text{Prima: } |\psi\rangle = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha} |n, \alpha\rangle \longrightarrow \text{Dopo: } |\psi\rangle = \beta \sum_{\alpha} c_{n\alpha} |n, \alpha\rangle \quad (4.17)$$

con $\beta = (\sum_{\alpha} |c_{n\alpha}|^2)^{-1/2}$, per la normalizzazione.

Principio VI

L'evoluzione temporale dello stato $|\psi\rangle$ si ottiene dall'equazione di Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = H(t) |\psi\rangle \quad (4.18)$$

dove $H(t)$ è l'operatore hamiltoniano ottenuto dall'hamiltoniana classica $H(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t)$ per le sostituzioni $\mathbf{x} \rightarrow \hat{\mathbf{x}}$ e $\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}}$

4.4.1 Esempi

Posizione

La posizione è data dall'operatore $\hat{x} : \psi \mapsto x\psi$. Dobbiamo risolvere l'equazione agli autovalori che è

$$\hat{x}(\psi_{x_0}) = x\psi_{x_0} = x_0\psi_{x_0} \Rightarrow x = x_0 \forall \psi_{x_0}$$

¹Significa prima che il sistema evolva...

Osserviamo che lo spettro di \hat{x} è \mathbb{R} (per definizione di \hat{x} : si tratta di prendere la funzione e moltiplicarla per un numero reale).

Quali sono dunque gli autovettori? Poiché non esiste uno spettro discreto non possiamo costruire una base di elementi di \mathcal{H} , ma potremo trovare una base generalizzata (di elementi di uno spazio di distribuzioni contenente \mathcal{H}). Possiamo pensare di scrivere

$$\psi_{x_0} = \delta(x - x_0)$$

e verificare se questo è sensato.

- Ortonormalizzazione:

$$\langle x_0 | x'_0 \rangle = \int dx \delta(x - x_0) \delta(x - x'_0) = \delta(x_0 - x'_0) \quad (4.19)$$

- Sviluppo di un elemento di \mathcal{H} sulla base generalizzata: $\forall \psi \in \mathcal{H} \exists c(x_0)$ tale che

$$|\psi\rangle = \int dx_0 c(x_0) |x_0\rangle = \int dx_0 c(x_0) \delta(x - x_0) \quad (4.20)$$

dove abbiamo

$$c(x_0) = \langle x_0 | \psi \rangle = \int dx \delta(x - x_0) \psi(x) = \psi(x_0) \quad (4.21)$$

cioè si ottiene la definizione di δ di Dirac:

$$\psi(x) = \int dx_0 \psi(x_0) \delta(x - x_0)$$

- Valor medio:

$$\langle x \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \int dx \psi^* x \psi = \int x |\psi|^2 \quad (4.22)$$

Il formalismo è corretto.

Momento

Per il momento definito da $\hat{p} = -i \hbar \partial / \partial x$, l'equazione agli autovalori è

$$\hat{p} |p\rangle = p |p\rangle \quad \Leftrightarrow \quad -i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_p = p \psi_p$$

abbiamo una soluzione ψ_p per ogni valore di $p \in \mathbb{R}$: lo spettro di \hat{p} è quindi tutto \mathbb{R} . Gli autovettori sono delle distribuzioni (e non funzioni di \mathbb{L}^2):

$$|p\rangle = \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{i}{\hbar} p x}$$

Vediamo se sono soddisfatte tutte le condizioni per una base generalizzata.

- Ortonormalizzazione:

$$\langle p | p' \rangle = \langle \psi_p | \psi_{p'} \rangle = \int \frac{dx}{2\pi} e^{\frac{i}{\hbar}(p'-p)x} = \delta(p - p') \quad (4.23)$$

- Sviluppo di un elemento \mathcal{H} sulla base generalizzata: $\forall \psi \in \mathcal{H} \exists \hat{\psi}(p)$ tale che

$$\psi(x) = \int dx \hat{\psi}(p) \psi_p(x) = \int \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} \hat{\psi}(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} \quad (4.24)$$

con

$$\hat{\psi}(p) = \langle \psi_p | \psi \rangle = \int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \psi(x) \quad (4.25)$$

cioè il peso $\hat{\psi}(p)$ di ciascuna autofunzione ψ_p è la trasformata di Fourier di $\psi(x)$

- Valore medio:

$$\langle p \rangle_\psi = \langle \psi | \left(-i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) | \psi \rangle = \dots \quad (4.26)$$

Energia

Per l'energia non possiamo fare una discussione in generale, perché essa dipende dal potenziale $V(x, t)$.

Si può vedere dall'esempio della buca di potenziale che:

- dove il moto è classicamente limitato i livelli di energia ammessi sono discretizzati (spettro discreto di H);
- dove il moto classico è illimitato i livelli di energia possono assumere qualsiasi valore reale (dello spettro continuo di H).

Domanda. Possiamo effettivamente definire il momento come l'operatore \hat{p} ?

Per un certo parametro $a \in \mathbb{R}$, definiamo l'operatore (unitario²) $T(a)$

$$T(a) = e^{\frac{i}{\hbar} a \hat{p}}$$

$$T^\dagger(a) = e^{-\frac{i}{\hbar} a \hat{p}^\dagger} = e^{-\frac{i}{\hbar} a \hat{p}}$$

$$\implies T(a)T^\dagger(a) = T^\dagger(a)T(a) = \mathbb{I} = 1 \quad (\text{operatore identità})$$

²Componendolo con il proprio aggiunto si ottiene l'identità

Qual è l'azione di T su una funzione d'onda ψ ?³

$$\begin{aligned} T(a) | \psi \rangle &= e^{\frac{i}{\hbar} a \hat{p}} \psi(x) = e^{a \frac{\partial}{\partial x}} \psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^n \psi(x) = \\ &= \left(\mathbb{I} + a \frac{\partial}{\partial x} + \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{a^3}{3!} \frac{\partial^3}{\partial x^3} + \dots \right) \psi(x) = \\ &= \psi(x + a) \end{aligned}$$

i.e., $T(a)$ dà una **traslazione** nello spazio. Per $a \ll 1$ possiamo fare l'approssimazione

$$T(a) \sim \mathbb{I} + a \frac{\partial}{\partial x} = \mathbb{I} + \frac{i}{\hbar} a \hat{p}$$

Esempio per il principio V: la doppia fenditura

Come visto in § 1.4, l'esperimento di scattering di particelle da doppia fenditura dà risultati diversi a seconda che le particelle siano *microscopiche* (si osservano diffrazione e interferenza) o *macroscopiche* (non si osservano). Un granello di polvere, per quanto microscopico possa sembrare, si comporta come una particella macroscopica: sostituendo nella 1.5 massa e velocità si ottengono lunghezze d'onda molto minori dell'angstrom, per cui non si possono osservare le frange d'interferenza. Il risultato dell'esperimento con particelle *classiche* non è altro che il passaggio al limite per $\hbar \rightarrow 0$ (o equivalentemente, in questo caso, per $p \rightarrow \infty$) del caso di *quant*i. Il principio V ci dice che se dovessimo misurare uno stato intermedio, ad esempio il passaggio attraverso una particolare fenditura, la distribuzione sullo schermo sarebbe data dalla probabilità classica (vedi sempre § 1.4).

Esempio 4.4. Vediamo questo con un esempio: polarizzazione lineare della luce.

Un'onda piana monocromatica è polarizzata nella direzione $\varepsilon = \cos \theta \mathbf{e}_x + \sin \theta \mathbf{e}_y$ (propaga in direzione di \mathbf{e}_z) viene, attraverso un polarizzatore, polarizzata lungo \mathbf{e}_x . Se I_0 è l'intensità dell'onda *prima* di passare attraverso il polarizzatore, *dopo* l'intensità diventa

$$I = I_0 \cos^2 \theta$$

Ora consideriamo la luce composta da fotoni. Come possiamo interpretare questa legge?

Un fotone, come particella indivisibile, potrà soltanto *passare* attraverso il polarizzatore oppure *non passare*. Come descriviamo ogni fotone nello spazio degli stati? Innanzitutto scegliamo come stato la *polarizzazione* del fotone⁴. Siccome il polarizzatore è orientato lungo \mathbf{e}_x avremo che tutti i fotoni che hanno polarizzazione \mathbf{e}_x passano (con probabilità 1), tutti quelli che hanno polarizzazione \mathbf{e}_y non passano (passano con probabilità 0), mentre tra tutti gli altri ce ne sono alcuni che passano,

³Vedi Jun John Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, pp 44-49.

⁴La polarizzazione della luce cui il fotone è associato

altri che non passano. Allora scegliamo \mathbb{R}^2 (con pr.scalare standard) come spazio di Hilbert \mathcal{H} , spazio degli stati⁵. Gli autovalori dell'osservabile *passaggio* sono *passa* e *non passa* e i relativi autovettori sono, rispettivamente, \mathbf{e}_x ed \mathbf{e}_y che costituiscono la base di $\mathcal{H} = \mathbb{R}^2$. Questi autovettori sono normalizzati ed ogni altro vettore dello spazio degli stati sarà $|\psi\rangle = \varepsilon = \cos\theta \mathbf{e}_x + \sin\theta \mathbf{e}_y$.

Dal principio IV abbiamo che la probabilità che un fotone che si muove lungo \mathbf{e}_z con polarizzazione ε passi attraverso il polarizzatore è

$$P(\text{passare}) = |\varepsilon \cdot \mathbf{e}_x|^2 = \cos^2\theta$$

Se vediamo l'intensità della radiazione luminosa passante equivalente alla quantità di fotoni abbiamo che questo modello quantistico della luce è in accordo con la legge classica.

Ora, se poniamo un secondo polarizzatore orientato allo stesso modo del primo (lungo \mathbf{e}_x) la luce polarizzata dal primo passerà interamente attraverso il secondo. Tornando ai fotoni, avremo che tutti quelli passanti attraverso il primo polarizzatore sono *polarizzati* lungo \mathbf{e}_x , cioè il loro stato sarà semplicemente $|\psi\rangle = \mathbf{e}_x$. La probabilità per essi di passare attraverso il secondo polarizzatore è quindi 1. Abbiamo cioè che una volta determinata la polarizzazione del fotone, ogni misura effettuata successivamente darà lo stesso risultato.

4.5 Osservabili compatibili e incompatibili

Definizione 4.9 (Osservabili compatibili). Un sistema di *osservabili compatibili* è una famiglia di operatori (osservabili) $\{A_j\}_{j \in I}$ tale che

$$\forall i, j \in I : [A_i, A_j] = 0$$

Due osservabili A e B tali che $[A, B] \neq 0$ si dicono *incompatibili*

Osservazione. Quando diciamo osservabile intendiamo anche l'operatore autoaggiunto da cui è espressa.

Teorema 4.5. Se A e B sono osservabili compatibili (i.e., commutano) allora esiste una base⁶ comune di autovettori (si dice che A e B sono diagonalizzati simultaneamente), i.e., esiste una base di $|n, p\rangle$ per cui

$$A|n, p\rangle = a_n|n, p\rangle \quad e \quad B|n, p\rangle = b_n|n, p\rangle$$

⁵Perché gli stati siano normalizzati dovremmo considerare spazio degli stati solo la circonferenza unitaria centrata nell'origine.

⁶Il fatto che gli autovettori costituiscano una base è dovuto al fatto che le osservabili siano rappresentati da operatori autoaggiunti

Dimostrazione. Supponiamo che la matrice dell'operatore B sulla base degli autovettori sia:

$$B = \text{diag} \left(b_1, b_2, \dots, b_{n-1}, b_n^{(1)}, \dots, b_n^{(d_n)}, b_{n+1}, \dots, b_m, \dots \right)$$

dove d_n è la *degenerazione* o *molteplicità* dell'autovalore b_n (dimensione del relativo autospazio)⁷ Ora consideriamo un operatore A autoaggiunto tale che $[A, B] = 0$.

$$\begin{aligned} B(A|n, p\rangle) &= (BA)|n, p\rangle = (AB)|n, p\rangle = A(B|n, p\rangle) = \\ &= A(b_n|n, p\rangle) = b_n A|n, p\rangle \end{aligned}$$

Abbiamo cioè che $|n, p\rangle$ è autovalore relativo a b_n se e solo se $A|n, p\rangle$ è autovettore relativo a b_n . Dobbiamo distinguere 2 casi:

- (i) se non c'è degenerazione (p assume un solo valore), allora si conclude necessariamente che $A|n, p\rangle \propto |n, p\rangle$ ⁸ quindi $|n, p\rangle$ è autovettore sia di A che di B ;
- (ii) se c'è degenerazione, dobbiamo fare qualche altra considerazione.

La matrice di A sulla base degli autovettori di B sarà una matrice diagonale a blocchi: le sottomatrici sulla diagonale sono matrici $d_n \times d_n$ \tilde{A}_n , dove abbiamo le corrispondenti sottomatrici di B , $\tilde{B}_n = \text{diag} \left(b_n^{(1)}, \dots, b_n^{(d_n)} \right) = b_n \mathbb{I}_{d_n}$ (multiplo dell'identità).

Ora diagonalizziamo A , *i.e.*, diagonalizziamo tutte le sottomatrici \tilde{A}_n .

Se esprimiamo B nella base di autovettori di A , come cambia la sua matrice? Avevamo che ogni sottomatrice \tilde{B}_n era già in partenza proporzionale all'identità. Ogni operatore proporzionale all'identità rimane tale per ogni cambio di base.

Abbiamo dunque trovato una base di autovettori sia per A che per B . \square

Domanda. Qual è il significato fisico di due osservabili compatibili?

Due osservabili compatibili si possono **misurare simultaneamente**. Ha senso chiedersi quale sia la probabilità di trovare particolari valori (autovalori) di due osservabili compatibili in un solo esperimento:

$$|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |n, m\rangle, \quad P_\psi(A = a_m, B = b_n) = |c_{nm}|^2 = |\langle n, m | \psi \rangle|^2$$

Potrebbe esserci un ulteriore indice di degenerazione dovuto al fatto che la famiglia di osservabili compatibili non è completa, *i.e.*, gli autospazi comuni non hanno tutti dimensione 1: per trovare le probabilità, in questi casi, si somma su tutti gli indici di degenerazione in più.

⁷L'apice tra parentesi serve solo ad indicare quanti b_n ci sono: $b_n^{(j)} = b_n \forall j$

⁸Perché $A|n, p\rangle$ risulta essere autovettore di B con lo stesso autovalore di $|n, p\rangle$.

4.5.1 Principio d'indeterminazione

Abbiamo visto in § 4.3 che il commutatore di posizione e momento è

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$

i.e., posizione e momento sono incompatibili ed in particolare il loro commutatore è proporzionale all'identità: mostriamo ora che questo fatto è equivalente al principio di indeterminazione di Heisenberg.

Lemma 4.6. *Se due osservabili A e B sono incompatibili (il loro commutatore C è non nullo), allora A e B non hanno autovettori in comune (tranne nel caso in cui un autovettore appartenga al nucleo di C).*

Dimostrazione. Supponiamo che $|\varphi\rangle$ sia autovettore comune ad A e a B :

$$\begin{cases} A|\varphi\rangle = \alpha|\varphi\rangle \\ B|\varphi\rangle = \beta|\varphi\rangle \end{cases} \iff C|\varphi\rangle = [AB - BA]|\varphi\rangle = (\alpha\beta - \beta\alpha)|\varphi\rangle = 0$$

poiché la commutazione tra operatori si riduce ad una commutazione tra numeri. Quindi abbiamo che A e B commutano. \square

Il commutatore di posizione e momento è proporzionale all'identità, la quale ha come nucleo il solo elemento nullo dello spazio.

Teorema 4.7 (Principio di indeterminazione). *Siano Q e P due osservabili (operatori autoaggiunti) tali che $[Q, P] = i\hbar$. Allora*

$$\Delta Q \Delta P \geq \frac{\hbar}{2}$$

Dimostrazione. Sia $\lambda \in \mathbb{R}$ e sia $|\psi\rangle$ un generico stato. Sia $|\varphi\rangle = (Q + i\lambda P)|\psi\rangle$. Osserviamo che

$$\langle\varphi| = \langle\psi|(Q + i\lambda P)^\dagger = \langle\psi|(Q^\dagger - i\lambda P^\dagger) = \langle\psi|(Q - i\lambda P)$$

La norma (quadrato) di $|\varphi\rangle$ di tale vettore è per definizione positiva.

$$\begin{aligned} 0 \leq \|\varphi\|^2 &= \langle\varphi|\varphi\rangle = \langle\psi|(Q - i\lambda P)(Q + i\lambda P)|\psi\rangle = \\ &= \langle\psi|(Q^2 + \lambda^2 P^2 + i\lambda(QP - PQ))|\psi\rangle = \langle\psi|(Q^2 + \lambda^2 P^2 + i\lambda[Q, P])|\psi\rangle = \\ &= \langle\psi|Q^2|\psi\rangle + \lambda^2 \langle\psi|P^2|\psi\rangle - \hbar\lambda \langle\psi|\psi\rangle = \langle Q^2 \rangle_\psi + \lambda^2 \langle P^2 \rangle_\psi - \hbar\lambda \end{aligned}$$

Abbiamo che il discriminante del polinomio in λ deve essere non positivo, quindi

$$\langle Q^2 \rangle \langle P^2 \rangle = \Delta Q^2 \Delta P^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \implies \Delta Q \Delta P \geq \frac{\hbar}{2}$$

Nell'ultimo passaggio si ha supposto che i valori medi di Q e P siano nulli. Ciò si può fare senza perdita di generalità, poiché anche gli operatori $Q' = Q - \langle Q \rangle$ e $P' = P - \langle P \rangle$ soddisfano le ipotesi del teorema. \square

Osservazione. Nel caso in cui Q e P siano gli operatori posizione e momento, il principio d'indeterminazione è saturato soltanto se $|\psi\rangle$ è una gaussiana.

Il polinomio di secondo grado in λ , per come è stato costruito, può avere al massimo una radice: esiste la radice *se e solo se* il suo discriminante è nullo, cioè viene saturato il principio d'indeterminazione.

$$\|\varphi\|^2 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad |\varphi\rangle = (Q + i\lambda P)|\psi\rangle = 0$$

Quindi il problema di trovare $|\psi\rangle$ diventa la risoluzione di un'equazione differenziale:

$$\begin{cases} Q = \hat{x} = x \\ P = \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \end{cases} \quad \Leftrightarrow \quad x\psi + \hbar\lambda \frac{\partial}{\partial x}\psi = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \psi(x) = C e^{-\frac{1}{2\hbar\lambda} x^2}$$

5.1 Evoluzione temporale - Equazione di Schrödinger

Il principio VI afferma che l'evoluzione temporale dello stato $|\psi\rangle$ è soluzione dell'equazione di Schrödinger 4.18. L'operatore H che compare in tale relazione è l'operatore hamiltoniano, ottenuto dall'hamiltoniana classica

$$H = H(x, p; t) = \frac{p^2}{2m} + V(x; t)$$

mediante la sostituzione degli operatori \hat{x} e \hat{p} alle variabili x e p .

Normalizzazione Si può vedere che se $|\psi(0)\rangle$ è normalizzata, allora per ogni t $|\psi(t)\rangle$ è normalizzata.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \|\psi\|^2 &= \frac{d}{dt} \langle \psi | \psi \rangle = \frac{\partial \langle \psi^* |}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial | \psi \rangle}{\partial t} = \\ &= - \frac{\langle \psi | H^\dagger}{i\hbar} + \langle \psi | \frac{H | \psi \rangle}{i\hbar} \\ &= \langle \psi | \frac{1}{i\hbar} (-H^\dagger + H) | \psi \rangle = 0 \end{aligned}$$

Valore medio di un'osservabile

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle_\psi &= \frac{d}{dt} \langle \psi | A | \psi \rangle = \\ &= \frac{\partial \langle \psi |}{\partial t} A | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | A \frac{\partial | \psi \rangle}{\partial t} = \\ &= \langle \psi | \frac{1}{i\hbar} (AH - H^\dagger A) | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \rangle = \\ &= \langle \psi | \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [A, H] \right) | \psi \rangle = \\ &= \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [A, H] \right\rangle_\psi \end{aligned}$$

5.1.1 Teorema di Ehrenfest

Come variano la posizione media e il momento medio (in più dimensioni) di una particella nello stato $|\psi\rangle$? Consideriamo le componenti x_j . Otterremo il **teorema di Ehrenfest** che è l'*analogo* quantistico delle equazioni del moto classico.

Osservazione. Nel calcolo verranno sfruttati i seguenti fatti:

- (i) $[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$
- (ii) $[p_j, f(\mathbf{x})] = -i\hbar \partial f / \partial x_j$
- (iii) $[x_i, V(\mathbf{x})] = 0$; possiamo supporre che V sia una funzione analitica delle sole variabili x_j e si possa quindi espanderla in serie di potenze.

$$\begin{aligned} [x_j, V(\mathbf{x})] &= \left[x_j, \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j+k+l=n} \frac{\partial^n V(\mathbf{x}_0)}{\partial x_1^j \partial x_2^k \partial x_3^l} x_1^j x_2^k x_3^l \right] = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j+k+l=n} \frac{\partial^n V(\mathbf{x}_0)}{\partial x_1^j \partial x_2^k \partial x_3^l} [x_j, x_1^j x_2^k x_3^l] \end{aligned}$$

Applicando poi ripetutamente le formule del lemma 4.4 e avendo $[x_i, x_j] = 0 \forall i, j$, si ha l'asserto.

Posizione

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle x_j \rangle_\psi &= \left\langle \frac{\partial x_j}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \left[x_j, \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{x}; t) \right] \right\rangle_\psi = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[x_j, \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{x}; t) \right] \right\rangle_\psi = \\ &= \left\langle \left[x_j, \frac{p_i^2}{2m} \right] + [x_j, V(\mathbf{x}; t)] \right\rangle = \frac{1}{2m} \langle p_i [x_j, p_i] + [x_j, p_i] p_i \rangle = \\ &= \frac{1}{2m} \langle 2i\hbar p_j \rangle = \frac{\langle p_j \rangle}{m} \end{aligned}$$

Momento

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle p_j \rangle_\psi &= \left\langle \frac{1}{i\hbar} [p_j, H] \right\rangle = \left\langle \frac{1}{i\hbar} [p_j, V(\mathbf{x})] \right\rangle = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\langle -i\hbar \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right\rangle \end{aligned}$$

Abbiamo cioè il seguente

Teorema 5.1 (di Ehrenfest). *Per una particella in presenza di potenziale $V(\mathbf{x}; t)$ valgono le seguenti equazioni del moto:*

$$\dot{\langle x_j \rangle} = \frac{d}{dt} \langle x_j \rangle = \frac{\langle p_j \rangle}{m} \quad (5.1)$$

$$\dot{\langle p_j \rangle} = \frac{d}{dt} \langle p_j \rangle = - \left\langle \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right\rangle \quad (5.2)$$

Osservazione. Si osservi che per quanto simili alle equazioni dei sistemi meccanici classici (con sole forze che ammettano potenziale), le equazioni 5.1 e 5.2 hanno un diverso significato: in generale non vale che i valori medi di posizione e momento seguono le leggi della meccanica classica (un esempio esplicito è quello di un pacchetto d'onda che urta una barriera di potenziale: una parte del pacchetto prosegue -effetto *tunnel*-, l'altra viene riflessa; in meccanica classica la particella sarebbe stata completamente riflessa), cioè non si può dire che valgano

$$\langle \dot{x}_j \rangle = \frac{p_j(\mathbf{x})}{m} \Big|_{\langle \mathbf{x} \rangle} \quad \text{e} \quad \langle \dot{p}_j \rangle = - \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_j} \Big|_{\langle \mathbf{x} \rangle} \quad (5.3)$$

Possiamo supporre che le 5.3 valgano solo nel caso in cui il pacchetto sia *molto più stretto* della lunghezza su cui varia il potenziale (cioè se il pacchetto è molto localizzato e possiamo supporre costante il potenziale *sul* pacchetto).

Fare questa ipotesi significa **passare al limite classico** di $\hbar \rightarrow 0$: se di una particella calcoliamo la lunghezza d'onda di De Broglie e questa risulta essere \ll della lunghezza caratteristica di $V(\mathbf{x})$, allora valgono le leggi della meccanica classica.

Formalismo hamiltoniano: le parentesi di Poisson

Un sistema meccanico con n gradi di libertà è descritto completamente dalle equazioni di Hamilton, un sistema di $2n$ equazioni differenziali di ordine 1:

$$\dot{q}_j = \frac{dx_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad , \quad \dot{p}_j = \frac{dp_j}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_j} \quad (5.4)$$

In cui q_j sono le coordinate libere del sistema, p_j i relativi momenti coniugati e H è l'hamiltoniana del sistema, cioè l'energia totale, espressa nelle variabili q_j e p_j ed eventualmente del tempo.

Definizione 5.1 (Parentesi di Poisson). Siano f e g due funzioni nelle variabili q_i e p_i , la *parentesi di Poisson* di f e g è

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \quad (5.5)$$

Osservazione. Vediamo che valgono le seguenti

$$\{q_i, p_j\} = \delta_{ij} \quad , \quad \{q_i, q_j\} = \{p_i, p_j\} = 0 \quad (5.6)$$

Queste uguaglianze assomigliano molto alle seguenti:

$$[q_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad , \quad [q_i, q_j] = [p_i, p_j] = 0 \quad (5.7)$$

Inoltre utilizzando le equazioni di Hamilton e le parentesi di Poisson possiamo esprimere la variazione nel tempo di una certa quantità fisica f (dipendente dalle

coordinate libere q_i e dai momenti coniugati p_i):

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}f &= \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i = \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} = \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\}\end{aligned}$$

Questo risultato è molto simile a quello per la variazione temporale della *media* di una osservabile.

In conclusione vediamo che il ruolo delle parentesi di Poisson nel formalismo hamiltoniano (per la meccanica classica) ha *lo stesso ruolo* dei commutatori usati nel formalismo per la meccanica quantistica:

$$\text{M.C.: } \{\cdot, \cdot\} \quad \longleftrightarrow \quad \text{M.Q.: } [\cdot, \cdot]$$

5.1.2 Operatore Evoluzione temporale

Ora supponiamo di avere, al tempo t_0 , il sistema descritto dallo stato $|\psi(t_0)\rangle = |\psi, t_0\rangle$ e di voler conoscere lo stato $|\psi(t)\rangle = |\psi, t_0; t\rangle$ per un certo $t > 0$ ¹. I due stati (quello al tempo t_0 e quello al tempo $t > t_0$) sono legati da un operatore detto **operatore di evoluzione temporale** $U(t, t_0)$ (operatore che, dato lo stato al tempo t_0 ne calcola l'evoluzione al tempo t).

Quali proprietà deve avere un operatore simile?²

- (i) Deve preservare la norma della funzione d'onda, *i.e.*, dev'essere **unitario**³

$$\langle \psi, t_0; t | \psi, t_0; t \rangle = \langle \psi, t_0 | \left(U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) \right) | \psi, t_0 \rangle = 1 \quad \text{cioè} \quad U^\dagger U = 1 \quad (5.8)$$

- (ii) Dev'essere tale che

$$\lim_{t \rightarrow t_0} U(t, t_0) = 1 \quad (5.9)$$

cioè dopo un intervallo di tempo molto piccolo il sistema si trova molto vicino alle condizioni iniziali. In particolare l'operatore, per $t \rightarrow t_0$ deve differire dall'identità per un termine dell'ordine di $(t - t_0)$.

- (iii) Deve soddisfare la seguente condizione sulla composizione: per $t_0 < t_1 < t_2$

$$U(t_2, t_0) = U(t_2, t_1) U(t_1, t_0) \quad (5.10)$$

¹Con la notazione $|\psi, t_0; t\rangle$ indichiamo lo stato $|\psi(t)\rangle$ ottenuto facendo evolvere lo stato (ben determinato) $|\psi(t_0)\rangle$

²Vedi Jun John Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*.

³Unitarietà in meccanica quantistica equivale alla conservazione della probabilità

cioè l'evoluzione al tempo t_2 si ottiene facendo evolvere l'evoluzione al tempo t_1 . Se $t_1 = t_0 + \Delta t_1$ e $t_2 = t_1 + \Delta t_2 = t_0 + \Delta t_1 + \Delta t_2$, allora la 5.10 si può scrivere anche come

$$U(t_0 + \Delta t_1 + \Delta t_2, t_0) = U(t_1 + \Delta t_2, t_1) U(t_0 + \Delta t_1, t_0) \quad (5.11)$$

cioè il prodotto (la composizione) dei due operatori è l'operatore *della somma* (calcolato nella somma delle *traslazioni*).

Osservazione. Se l'operatore U è unitario non è necessariamente autoaggiunto e viceversa.

Se scegliamo un operatore autoaggiunto Ω (che abbia le dimensioni dell'inverso di un tempo), l'operatore

$$U(t_0 + \Delta t, t_0) = 1 - i \Omega \Delta t \quad (5.12)$$

soddisfa le proprietà richieste.

Per lo stesso motivo per cui si sceglie il momento come *generatore* di traslazioni spaziali⁴, scegliamo l'hamiltoniana del sistema come generatrice di traslazioni temporali⁵. Possiamo scegliere $\Omega \propto H$, il quale rispetta la condizione di essere autoaggiunto, ma le dimensioni non tornano. Dobbiamo dividere H per una costante che abbia le dimensioni di un'azione (energia per un tempo), *e.g.*, \hbar , che è quella che usiamo⁶. Scriviamo quindi

$$U(t_0 + \Delta t, t_0) = 1 - i \frac{H}{\hbar} \Delta t \quad (5.13)$$

Nel limite di Δt piccoli questo operatore va bene: non ci piace per Δt grandi. Per capire come sia U in generale (*i.e.*, $U(t, t_0)$ per t non necessariamente prossimo a t_0), risolviamo la seguente equazione:

$$U(t + dt, t_0) = U(t + dt, t) U(t, t_0) = \left(1 - i \frac{H}{\hbar} dt \right) U(t, t_0) \quad (5.14)$$

dove la prima uguaglianza segue dalla 5.11 e la seconda dalla 5.9. Essendo $dt \rightarrow 0$ si ottiene l'equazione

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H U(t, t_0) \quad (5.15)$$

detta **equazione di Schrödinger per l'operatore di evoluzione temporale**: si tratta di un'uguaglianza tra operatori. Se applichiamo entrambi gli operatori alla stessa

⁴Nel formalismo hamiltoniano della meccanica classica, una funzione generatrice (di una trasformazione) è una funzione che determina, con le sue derivate parziali, una trasformazione $(q, p) \mapsto (Q, P)$. Vedi Goldstein, Poole e Safko, *Classical Mechanics*.

⁵Infatti le derivate dell'hamiltoniana rispetto alle coordinate libere e ai momenti coniugati danno, rispettivamente, l'evoluzione temporale dei momenti e delle coordinate.

⁶Un arcano è perché si scelga proprio \hbar

funzione d'onda (*attacciamo a destra lo stesso ket*) $|\psi, t_0\rangle$ troviamo l'equazione di Schrödinger.

L'equazione 5.15 è risolvibile come una normale equazione differenziale lineare omogenea del primo ordine: considerando che $U(t_0, t_0) = 1$ la **soluzione generale** è

$$U(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds H(s)\right) \quad (5.16)$$

Nel **caso stazionario** si ha (con $\Delta t > 0$ non necessariamente infinitesimo)

$$U(t_0 + \Delta t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H \Delta t\right) \quad (5.17)$$

Osservazione. Già dalla regola 5.11 ci si poteva aspettare che l'operatore risultante fosse un'esponenziale: qual è infatti la funzione il cui prodotto con sè stessa dà la funzione avente come argomento la somma degli argomenti? L'esponenziale.

Se H non dipende dal tempo, possiamo ottenere la 5.17 in un altro modo: l'evoluzione temporale dopo un tempo Δt può essere visto come la composizione di un'infinità di evoluzioni temporali per intervalli di tempo infinitesimi. Supponiamo di suddividere l'intervallo Δt in un numero N molto grande di intervalli di larghezza $\delta t = \Delta t/N$: componiamo dunque le evoluzioni temporali per gli intervalli δt (cioè ne facciamo il prodotto).

$$U(t_0 + \Delta t, t_0) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} H \frac{\Delta t}{N}\right)^N \rightarrow \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H \Delta t\right) \text{ per } N \rightarrow \infty \quad (5.18)$$

5.1.3 Rappresentazione di Heisenberg

Una volta definito l'operatore di evoluzione temporale e noto lo stato del sistema al tempo t_0 , possiamo ottenere lo stato *evoluto* al tempo $t > t_0$. Quando vogliamo trovare una certa osservabile al tempo t applichiamo l'operatore corrispondente alla funzione d'onda calcolata al tempo t : il valore dell'osservabile dipende da t attraverso la funzione d'onda. Possiamo però costruire un operatore che, applicato allo stato del sistema valutato all'istante iniziale t_0 , ci fornisca l'osservabile al tempo t : vale a dire che la dipendenza temporale è inglobata nell'operatore che rappresenta l'osservabile. Tale operatore sarà (per l'osservabile A)

$$A_H(t) = U^\dagger(t, t_0) A U(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} A e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \quad (5.19)$$

La variazione nel tempo di un'osservabile si può scrivere in termini di operatori e non di valori medi (come all'inizio di § 5.1):

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{\partial A_H}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [A_H, H] \quad (5.20)$$

5.2 Sistemi conservativi e stati stazionari

Un sistema conservativo è un sistema in cui l'energia totale si conserva. Usando il formalismo hamiltoniano delle parentesi di Poisson, si può vedere che l'hamiltoniana di un sistema è una costante del moto *se e solo se* non dipende esplicitamente dal tempo; infatti⁷

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \{H, H\} = \frac{\partial H}{\partial t}$$

In meccanica quantistica, dire che l'energia del sistema non dipende dal tempo significa che l'operatore hamiltoniano H non dipende dal tempo: poiché H può dipendere dal tempo solo attraverso il potenziale V , allora in tal caso V non dipende dal tempo. Torniamo cioè alla trattazione del caso stazionario già visto in § 3.2.

I valori ammessi dell'energia sono i valori dello spettro di H :

$$\begin{aligned} H|n\rangle &= E_n|n\rangle, & H|E\rangle &= E|E\rangle \\ \text{con } \langle n|m\rangle &= \delta_{nm}, & \langle n|E\rangle, & \langle E|E'\rangle = \delta(E-E') \end{aligned}$$

Se $|\psi(0)\rangle = |n\rangle$, i.e., il sistema ha energia E_n , l'evoluzione temporale per quel particolare stato sarà dato da

$$U(t, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

Infatti, se l'autovalore di H è E_n , allora l'autovalore di un esponenziale di H sarà l'esponenziale di E_n : lo si può vedere espandendo in serie l'esponenziale e osservare che $H^k|n\rangle = E_n^k|n\rangle$.

Se lo stato iniziale è una combinazione di più autofunzioni:

$$\begin{aligned} |\psi(0)\rangle &= \sum_n c_n |n\rangle + \int dE c(E) |E\rangle \\ \Rightarrow |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\psi(0)\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle + \int dE c(E) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} |E\rangle = \\ &= \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle + \int dE c(E) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} |E\rangle \end{aligned}$$

Qual è dunque la probabilità P di avere (o la densità di probabilità f per) un valore di energia E_n (o E) al tempo t ?

$$\begin{aligned} P(E_n) &= |\langle n | \psi(t) \rangle|^2 = \left| c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \right|^2 = |c_n|^2 \\ f(E) &= |\langle E | \psi(t) \rangle|^2 = \left| c(E) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \right|^2 = |c(E)|^2 \end{aligned}$$

⁷Dalla definizione delle parentesi di Poisson si ha che $\{f, g\} = -\{g, f\}$: se $f = g$ la loro parentesi di Poisson è nulla.

Abbiamo cioè, col formalismo introdotto in 4.4, che si ottiene ancora quanto avevamo in 3.2, cioè che nel caso stazionario la probabilità di ottenere un certo valore dell'energia è costante (come nel caso classico).

Ora consideriamo un'osservabile A compatibile con l'energia del sistema: potremo trovare una base di autovettori comuni $|n, k\rangle$ con $A|n, k\rangle = a_k|n, k\rangle$ e $H|n, k\rangle = E_n|n, k\rangle$ ⁸. Un generico stato iniziale sarà

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{n,k} c_{nk} |n, k\rangle$$

Pertanto la probabilità di trovare $A = a_p$ e $E = E_n$ al tempo $t = 0$ è $P(a_k, E_n; t = 0) = |c_{nk}|^2$, mentre, di avere $A = a_k$ tenendo conto di tutte le energie possibili è $P(a_k; t = 0) = \sum_n |c_{nk}|^2$.

Al tempo $t > 0$ il nostro stato diventa

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\psi(0)\rangle = \sum_{n,k} c_{nk} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |n, k\rangle = \sum_{n,k} c_{nk} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n, k\rangle$$

I coefficienti dello stato al tempo t sulla base degli autovettori comuni differisce da quelli dello stato iniziale per un termine di fase (di modulo 1), pertanto:

$$\begin{aligned} P(a_k, E_n; t) &= \left| c_{nk} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \right|^2 = |c_{nk}|^2 = P(a_k, E_n; t = 0) \\ \text{e } P(a_k; t) &= \sum_n \left| c_{nk} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \right|^2 = \sum_n |c_{nk}|^2 = P(a_k; t = 0) \end{aligned}$$

Quindi anche la probabilità di trovare un determinato valore per una certa osservabile (compatibile con l'energia) non dipende dal tempo.

Osservazione. Si sottolinea di nuovo il fatto che la condizione necessaria e sufficiente per cui si possa dire che A è una costante del moto (cioè si conservi nel tempo la probabilità di trovarne un determinato valore a_n) è che A sia compatibile con l'energia del sistema, cioè $[A, H] = 0$

⁸Stiamo parlando di osservabili compatibili, quindi diagonalizzabili simultaneamente!!

6

Momento angolare e Spin

6.1 Momento angolare

La definizione che diamo del momento angolare in meccanica quantistica segue per analogia classica: esso *eredita* le proprietà definitorie *dal* momento angolare classico (quello che chiameremo momento angolare **orbitale**)¹. Il momento angolare classico è definito come prodotto vettore tra posizione e momento (lineare):

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} \quad \text{cioè} \quad \begin{cases} L_x = y p_z - z p_y \\ L_y = z p_x - x p_z \\ L_z = x p_y - y p_x \end{cases} \quad (6.1)$$

Se scegliamo le corrispondenze $x \leftrightarrow 1, y \leftrightarrow 2, z \leftrightarrow 3$ e introduciamo il tensore di Levi-Civita ε_{ijk} definito come il tensore triplo (completamente antisimmetrico) tale che

$$\varepsilon_{123} = 1 \quad \text{e} \quad \varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{se } (i, j, k) = \sigma(1, 2, 3) \text{ con } \sigma \text{ pari} \\ -1 & \text{se } (i, j, k) = \sigma(1, 2, 3) \text{ con } \sigma \text{ dispari} \\ 0 & \text{altrimenti (i.e., se ci sono indici ripetuti)} \end{cases} \quad (6.2)$$

Gli operatori L_k sono operatori autoaggiunti, infatti²:

$$\begin{aligned} L_k &= \varepsilon_{ijk} x_i p_j \\ L_k^\dagger &= (\varepsilon_{ijk} x_i p_j)^\dagger = \varepsilon_{ijk} (x_i p_j)^\dagger = \\ &= \varepsilon_{ijk} p_j^\dagger x_i^\dagger = \varepsilon_{ijk} p_j x_i = \\ &= \varepsilon_{ijk} x_i p_j = L_k \end{aligned}$$

¹Si potrebbe procedere in maniera più rigorosa, come in Jun John Sakurai, [Modern Quantum Mechanics](#), cap. 3. Diciamo che il momento angolare è *generatore di rotazioni* (è l'approccio utilizzato anche nel caso dell'operatore di evoluzione temporale): dalle proprietà delle rotazioni (non-commutatività, ...) quindi si può risalire alle proprietà del momento angolare. Si può vedere poi che per il momento angolare orbitale la definizione è quella della meccanica classica.

²Si usa la notazione di Einstein, cioè è sottintesa la somma sugli indici ripetuti: $\sum_j A_{ij} v_j = A_{ij} v_j$.

poiché $[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$ e $\varepsilon_{ijk} = 0$ per $i = j$.

Gli L_k non sono però compatibili (non commutano tra loro):

$$\boxed{[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k} \quad (6.3)$$

Possiamo definire il modulo (quadro) del *vettore*³ momento angolare:

$$|\mathbf{L}|^2 = \mathbf{L}^2 = L^2 = \sum_k L_k^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (6.4)$$

È anch'esso un operatore autoaggiunto (somma di quadrati di operatori autoaggiunti) e ha la proprietà di commutare con uno qualsiasi degli operatori L_k :

$$[\mathbf{L}^2, L_k] = 0 \quad \forall k \in 1, 2, 3 \quad (6.5)$$

Osservazione. Si vede quindi che non possiamo misurare simultaneamente due componenti del momento angolare, ma possiamo misurarne simultaneamente il modulo e una qualsiasi componente (o meglio la proiezione su una direzione fissata qualsiasi). Supporremo che tale direzione sia quella di z .

$$\{L_z, \mathbf{L}^2\} \text{ compatibili} \Rightarrow \begin{cases} L_z |\psi\rangle = l_z |\psi\rangle = \hbar m |\psi\rangle \\ \mathbf{L}^2 |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle = \hbar^2 l(l+1) |\psi\rangle \end{cases} \quad (6.6)$$

Possiamo scrivere $|\psi\rangle = |l, m\rangle$, cioè con lo stesso nome dei parametri da cui dipendono gli autovalori associati.

Come sono fatti gli autovalori di L_z e di \mathbf{L}^2 ? Gli operatori L_k sono degli operatori differenziali; in coordinate cartesiane sono i seguenti:

$$L_k = -i\hbar \varepsilon_{ijk} x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \quad (6.7)$$

Passiamo alle coordinate sferiche con la seguente trasformazione:

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right) \\ \phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (6.8)$$

³Lo possiamo ancora chiamare così per analogia con la meccanica classica, ma è bene dimenticarsi che sia un vettore.

con $r \in [0, \infty)$, $\theta \in [0, \pi]$ e $\varphi \in [0, 2\pi)$. Gli operatori differenziali di 6.7 assumono la seguente forma:

$$\begin{cases} L_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_y = i\hbar \left(-\cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases} \quad (6.9)$$

Il *modulo* è dato da:

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (6.10)$$

Osservazione. Negli operatori differenziali 6.9 non compare la dipendenza da r . Applicandoli allo stato $|\psi\rangle$ (con $\psi = \psi(r, \theta, \phi)$) si ottengono delle equazioni differenziali dove r è ininfluente: la soluzione delle equazioni differenziali si potrà fattorizzare in un termine funzione solo di r e in una funzione solo di θ e ϕ , cioè cerchiamo soluzioni della forma

$$\psi(r, \theta, \phi) = f(r) F(\theta, \phi) \quad (6.11)$$

Come sono gli autostati $|l, m\rangle$ e quali sono gli spettri di L_z e \mathbf{L}^2 ?
Per prima cosa cerchiamo le soluzioni per l'equazione agli autovalori di L_z :

$$\begin{aligned} L_z |\psi\rangle = \hbar m |\psi\rangle &\Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} F(\theta, \phi) = \hbar m F(\theta, \phi) \\ F(\theta, \phi) &= T(\theta) e^{im\phi} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Perché abbia significato la funzione dev'essere periodica di periodo 2π rispetto a ϕ : sono ammessi solo **valori interi** di m

$$\Rightarrow \sigma_{L_z} = \{\hbar m \mid m \in \mathbb{Z}\}$$

Sostituendo la soluzione 6.12 nella

$$\mathbf{L}^2 |\psi\rangle = \hbar^2 l(l+1) |\psi\rangle$$

con \mathbf{L}^2 espresso dalla 6.10, con le opportune semplificazioni si ottiene la seguente equazione differenziale:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} T(\theta) \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) T(\theta) = 0 \quad (6.13)$$

Con la sostituzione $x = \cos \theta \in [-1, 1]$, si può scrivere in questo modo:

$$\frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{dT(x)}{dx} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) T(x) = 0 \quad (6.14)$$

Possiamo provare a risolvere quest'equazione sostituendo a T una serie di potenze di x ⁴: le soluzioni sono diverse a seconda del valore di l .

- Per $l \notin \mathbb{N}$ le soluzioni ottenute divergono per $x = \pm 1 \Rightarrow$ non sono fisicamente accettabili (ammetterebbero delle singolarità ai *poli*, i.e., per $\theta = 0$ e per $\theta = \pi$).
- Per $l \in \mathbb{N}$ invece si hanno soluzioni che non sono serie di potenze, ma polinomi:

$$T(x) = A (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x) \quad \text{con} \quad P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l \quad (6.15)$$

I $P_l(x)$ sono i **polinomi di Legendre**: osserviamo che P_l è un polinomio di grado l .

Osserviamo quindi anche la seguente cosa: se $|m| > l$, allora⁵ $T(x) = 0$ che è una soluzione banale della 6.14 e non accettabile. Pertanto avremo che $-l \leq m \leq l$.

Un generico stato sulla base degli autostati comuni ad L_z e \mathbf{L}^2 sarà

$$\psi(r, \theta, \phi) = f(r) \sum_{\substack{l \in \mathbb{N} \\ m \in [-l, l]}} c_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (6.16)$$

dove le $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sono le **armoniche sferiche** date da

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} e^{i|m|\phi} P_l^m(\cos \theta) \quad (6.17)$$

Il coefficiente davanti è per la normalizzazione delle Y_{lm} sulla sfera:

$$\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (6.18)$$

Teorema 6.1. *Le armoniche sferiche costituiscono una base (sistema ortonormale completo) per le funzioni $F(\theta, \phi)$ con $\theta \in [0, \pi]$ e $\phi \in [0, 2\pi)$.*

Osservazione. Gli angoli θ e ϕ identificano univocamente una direzione nello spazio che indichiamo con \mathbf{n} . Vediamo che

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\mathbf{n}) \mapsto Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = Y_{lm}(-\mathbf{n}) = (-1)^l Y_{lm}(\mathbf{n}) \quad (6.19)$$

⁴Vedi gli appunti di Metodi Matematici per la Fisica (equazione risolta solo nel caso particolare di $m = 0$).

⁵Per ottenere T deriveremmo un polinomio di grado l per un numero di volte maggiore di l .

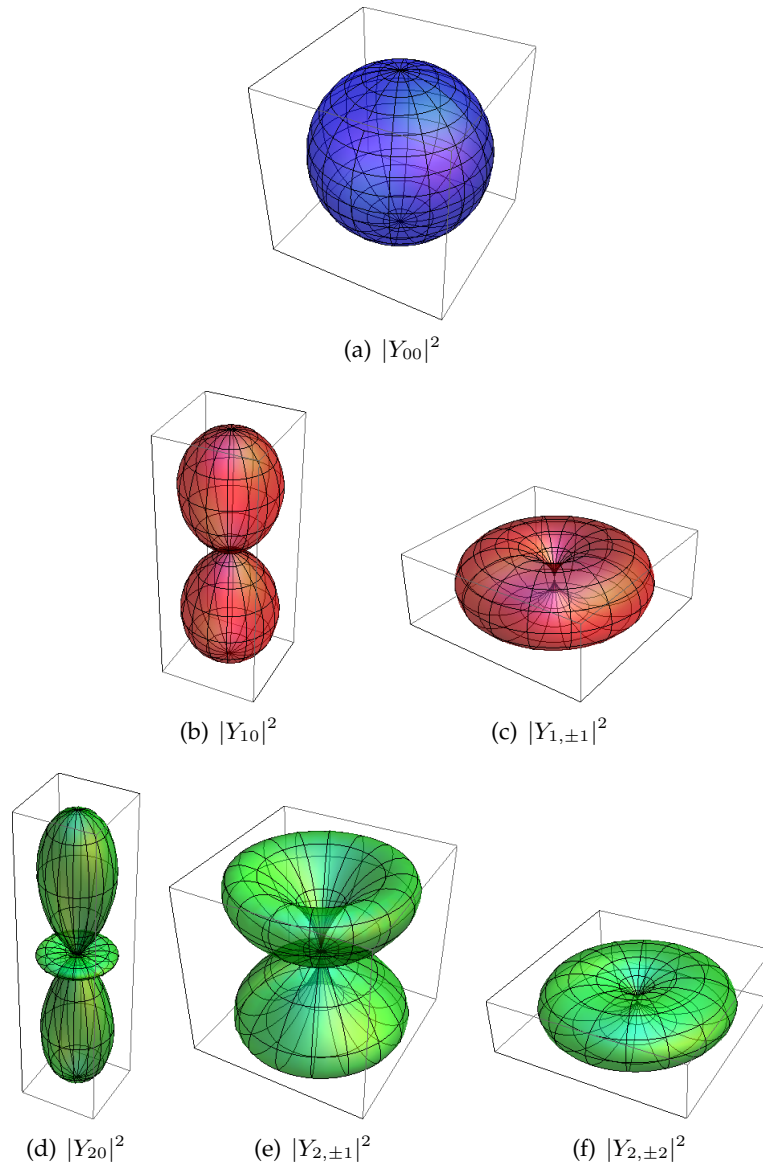


Figura 6.1: Modulo quadro delle armoniche sferiche per $l \in \{0, 1, 2\}$

L come generatore di rotazioni

Si mostra come nel caso del momento (che genera traslazioni spaziali) e dell'hamiltoniana (che genera traslazioni temporali), che anche l'operatore *momento angolare* genera delle traslazioni infinitesime: si tratta di traslazioni angolari, ovvero rotazioni.⁶

⁶Vedi Jun John Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, § 3.1.

6.2 Teoria generale dei momenti angolari

Ogni operatore autoaggiunto \mathbf{J} (sono 3 operatori autoaggiunti) tale che, $\forall i, j, k \in \{1, 2, 3\}$ si abbia

$$[J_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k$$

si dice **momento angolare**. L'operatore momento angolare definito a partire da quello classico ($\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$) è quindi solo un particolare tipo.

Anche nel caso generale vale che $\mathbf{J}^2 = \sum_i J_i^2$ commuti con J_i per qualsiasi i , quindi come prima scriviamo

$$J_z |\psi\rangle = \hbar m |\psi\rangle \quad \mathbf{J}^2 |\psi\rangle = \hbar^2 j(j+1) |\psi\rangle$$

6.2.1 Operatori di innalzamento e abbassamento

Definiamo i seguenti operatori

$$J_+ = J_x + i J_y \quad \text{e} \quad J_- = J_x - i J_y \quad (6.20)$$

Essi sono detti operatori di **innalzamento** (quello con il +) e **abbassamento** (quello con il -).

Proprietà

(i) Gli operatori sono uno l'aggiunto dell'altro:

$$(J_{\pm})^\dagger = (J_x \pm i J_y)^\dagger = J_x^\dagger \mp i J_y^\dagger = J_x \mp i J_y = J_{\mp} \quad (6.21)$$

(ii) Per la composizione:

$$J_{\pm} J_{\mp} = \mathbf{J}^2 - J_z^2 \pm \hbar J_z \quad (6.22)$$

(iii) Commutatori:

$$[J_z, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm} \quad \text{e} \quad [\mathbf{J}^2, J_{\pm}] = 0 \quad (6.23)$$

Teorema 6.2. Se possiamo diagonalizzare simultaneamente gli operatori \mathbf{J}^2 e J_z , allora

$$-j \leq m \leq j$$

Dimostrazione. Chiamiamo $|j, m\rangle$ l'autovettore comune di \mathbf{J}^2 e J_z : lo scegliamo in modo tale che $\langle j, m | j, m \rangle = 1$.

- $$\begin{aligned}
 0 \leq \|J_+ |j, m\rangle\|^2 &= \langle j, m | J_+^\dagger J_+ |j, m\rangle = \langle j, m | J_- J_+ |j, m\rangle = \\
 &= \langle j, m | (\mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z) |j, m\rangle = (\text{per l'eq. agli autovalori}) \\
 &= (\hbar^2 j(j+1) - \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m) \langle j, m | j, m \rangle = \\
 &= \hbar^2 [(j-m)(j+m+1)]
 \end{aligned}$$
- $$0 \leq \|J_- |j, m\rangle\|^2 = \hbar^2 [(j+m)(j-m+1)]$$

Se $j > 0$, allora

$$\begin{cases} -(j+1) \leq m \leq j & \text{(dalla prima)} \\ -j \leq m \leq j+1 & \text{(dalla seconda)} \end{cases} \Rightarrow -j \leq m \leq j$$

□

Osservazione. $J_+ |j, m\rangle = 0$ se $m = j$, mentre $J_- |j, m\rangle = 0$ se $m = -j$.

Teorema 6.3. $J_\pm |j, m\rangle$ è autostato di \mathbf{J}^2 e di J_z con autovalori rispettivamente $\hbar^2 j(j+1)$ e $\hbar(m \pm 1)$.

Dimostrazione.

- $\mathbf{J}^2 (J_\pm |j, m\rangle) =$ (dalla 6.23)
 $= J_\pm (\mathbf{J}^2 |j, m\rangle) = \hbar^2 j(j+1) (J_\pm |j, m\rangle)$
- $J_z (J_\pm |j, m\rangle) = \underbrace{(J_z J_\pm - J_\pm J_z + J_\pm J_z)}_{=0} |j, m\rangle =$
 $= ([J_z, J_\pm] + J_\pm J_z) |j, m\rangle =$
 $= (\pm \hbar J_\pm + \hbar m J_\pm) |j, m\rangle = \hbar(m \pm 1) (J_\pm |j, m\rangle)$

□

Osservazione. Dall'equazione agli autovalori per J_z , i.e., $J_z |j, n\rangle = \hbar n |j, n\rangle$ si può osservare che

$$J_\pm |j, m\rangle = c_{jm} |j, m \pm 1\rangle \quad (6.24)$$

dove la costante di proporzionalità è ⁷

$$c_{jm} = \|J_\pm |j, m\rangle\| = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \quad (6.25)$$

È per la proprietà 6.24 che gli operatori J_+ e J_- si dicono rispettivamente innalzatore e abbassatore.

Domanda. Quante volte possiamo applicare gli operatori J_\pm ? Fino a quando hanno l'effetto di alzare/abbassare l'indice m di 1 dando uno stato non nullo?

Osserviamo che

$$m = j \Rightarrow J_+ |j, m\rangle = 0 \quad \text{e} \quad m = -j \Rightarrow J_- |j, m\rangle = 0$$

per cui non si può applicare il teorema 6.2, in quanto $J_\pm |j, m\rangle$, in questi casi, dà l'elemento nullo che non è normalizzabile e pertanto non può costituire lo stato di un sistema.

⁷Poiché $|j, m \pm 1\rangle$ è un ket, che vogliamo sia uno stato, deve essere normalizzato.

Il numero di stati possibili, *i.e.*, il numero di valori di m possibili, per j fissato sarà dunque uguale a $2j + 1$.

$$2j + 1 = n \in \mathbb{N} \setminus \{0\} \quad \Rightarrow \quad j = \frac{n-1}{2} \in \left\{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots\right\}$$

Quindi dalla teoria generale dei momenti angolari abbiamo ottenuto quindi che j può essere intero o semi-intero.

Momento angolare orbitale

Per quanto riguarda \mathbf{L} definito nella precedente sezione, gli operatori di innalzamento/abbassamento sono i seguenti, in coordinate sferiche:

$$\begin{cases} L_+ = \hbar e^{i\phi} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ L_- = \hbar e^{-i\phi} \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \end{cases} \quad (6.26)$$

Abbiamo visto anche che gli autostati di (\mathbf{L}^2, L_z) (autostati comuni ai due operatori) sono le armoniche sferiche $Y_{lm}(\theta, \phi)$, per cui un generico stato $|\psi\rangle$ si scrive come

$$\psi(r, \theta, \phi) = \sum_{l,m} c_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (6.27)$$

Dalle equazioni 6.24 e 6.25 si ha la seguente:

$$|l, l-1\rangle = \frac{L_- |l, l\rangle}{\hbar \sqrt{l(l+1) - l(l-1)}} = \frac{L_- |l, l\rangle}{\hbar \sqrt{2l}} \quad (6.28)$$

Si possono determinare quindi tutte le armoniche sferiche con un algoritmo ricorsivo utilizzando gli operatori 6.26.

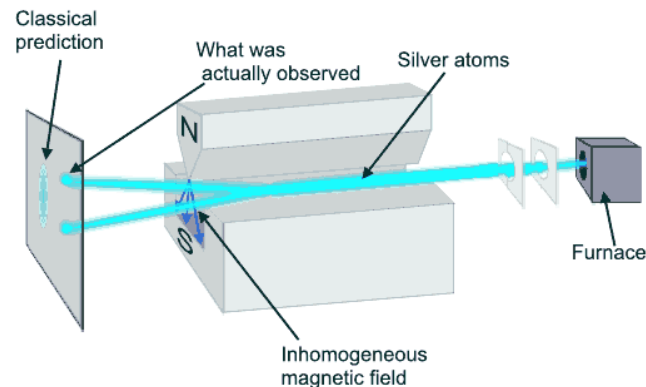
6.3 Spin

Dalla teoria generale dei momenti angolari si ottiene che l può assumere anche valori semi-interi, oltre a quelli interi. Qual è il significato fisico di questi valori?

Esperimento di Stern e Gerlach

Come visto in § 1.2.1, l'esperimento di Stern e Gerlach mostra che la distribuzione dei momenti angolari di un atomo non è continua ma *discreta*.

Ogni particella carica che percorra una circonferenza con momento angolare \mathbf{L} è



equivalente ad una spira circolare percorsa da una corrente, la quale ha un **momento magnetico** \mathbf{m} uguale all'intensità di corrente nella spira per l'area racchiusa da questa. Da qui si mostra che

$$\mathbf{m} \propto \mathbf{L}$$

In più si ha che la forza che un momento magnetico \mathbf{m} subisce all'interno di un campo magnetico \mathbf{B} è

$$\mathbf{F} = (\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{B} \simeq (\mathbf{L} \cdot \nabla) \mathbf{B} = \left(\sum_{i=1}^3 L_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \mathbf{B}$$

Scegliendo un campo magnetico che sia *omogeneo* su x e y ma non lo sia lungo z , allora si avrà una forza lungo z non nulla

$$F_z \simeq L_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

Preparando dentro al forno un certo sistema con momento angolare determinato sullo schermo si osserva una distribuzione non continua.

Stern e Gerlach scelsero atomi di argento per effettuare l'esperimento. $Z_{Ag} = 47$: 46 degli elettroni sono racchiusi in gusci centrali (e i loro momenti magnetici si *annullano*), mentre uno si trova all'esterno ed è *responsabile* dell'intero momento magnetico dell'atomo. Quel che si osserva è che gli atomi giunti sullo schermo costruiscono due *spot* ben localizzati: ciò significa che il momento angolare dell'atomo L_z (che corrisponde circa a quello dell'elettrone esterno) ha soltanto 2 modi, 2 valori possibili, cioè

$$(2l + 1) = 2 \quad \implies \quad l = \frac{1}{2}$$

Questo fatto è supportato anche dall'algebra vista nella precedente sezione.

Questo valore di l può essere dovuto ad un qualche *momento angolare intrinseco* dell'elettrone, detto **spin**: può essere visto come la rotazione dell'elettrone attorno al proprio asse.

6.3.1 Descrizione dello spin

Se lo spin è un momento angolare, per convenzione scriveremo $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ (operatore momento angolare dato dalle 3 componenti S_x, S_y, S_z) e $j = s$ (il parametro con cui si indica l'autovalore dell'operatore $\mathbf{J}^2 = \mathbf{S}^2$). Per \mathbf{S} , varranno anche tutte le proprietà viste in § 6.2 per un generico momento angolare.

Le equazioni agli autovalori per \mathbf{S}^2 e S_z diventano

$$\begin{cases} \mathbf{S}^2 |s, m\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m\rangle \\ S_z |s, m\rangle = \hbar m |s, m\rangle \end{cases} \quad (6.29)$$

Per $s = j = 1/2$ abbiamo che $m \in \{-1/2, 1/2\}$ e gli autostati saranno

$$\begin{aligned} \bullet \quad & \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = |+\rangle \quad \quad \quad |\uparrow\rangle \\ & \quad \quad \quad \text{o anche} \\ \bullet \quad & \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = |-\rangle \quad \quad \quad |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (6.30)$$

Per lo spin possiamo scegliere $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$ e far coincidere gli autostati $|\pm\rangle$ con i vettori della base canonica di \mathbb{C}^2 :

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.31)$$

Essi sono tali per cui $\langle \pm | \pm \rangle = 1$ e $\langle \pm | \mp \rangle = 0$. Essendo lo spazio di Hilbert finito-dimensionale, conviene utilizzare la rappresentazione matriciale: la matrice dell'operatore S_i sarà

$$S_i = \begin{pmatrix} \langle + | S_i | + \rangle & \langle + | S_i | - \rangle \\ \langle - | S_i | + \rangle & \langle - | S_i | - \rangle \end{pmatrix} \quad (6.32)$$

Come sono fatti dunque gli operatori S_i ?

Sappiamo che $S_3 = S_z$ sarà tale che $S_z |\pm\rangle = \pm \hbar/2 |\pm\rangle$, per cui

$$S_z = S_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.33)$$

Anche per lo spin possiamo costruire gli operatori di innalzamento e abbassamento:

$$S_{\pm} = S_x \pm i S_y \quad (6.34)$$

Non sappiamo ancora nulla sugli operatori $S_1 = S_x$ e $S_2 = S_y$, ma possiamo dedurre le proprietà dal fatto che, per analogia con gli altri momenti angolari, l'operatore di innalzamento dà 0 se applicato allo stato con m massimo, mentre quello di abbassamento fa lo stesso se applicato allo stato con m minimo, cioè

$$S_+ |+\rangle = 0 \quad \text{e} \quad S_- |-\rangle = 0$$

In più devono valere le relazioni 6.24 e 6.25, dove si riconosce che c_{jm} per $j = 1/2$ e $m = \pm 1/2$ vale sempre \hbar , pertanto

$$\begin{cases} S_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle \\ S_- |+\rangle = \hbar |-\rangle \end{cases} \implies S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.35)$$

Da qui si possono ricavare S_x e S_y :

$$S_x = S_1 = \frac{S_+ + S_-}{2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad S_y = S_2 = \frac{S_+ - S_-}{2i} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (6.36)$$

Definendo le **matrici di Pauli**

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.37)$$

possiamo scrivere complessivamente

$$S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i \quad (6.38)$$

Osservazione. Le matrici di Pauli soddisfano le proprietà

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} \mathbb{I} + i \varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad \Rightarrow \quad [\sigma_i, \sigma_j] = 2i \varepsilon_{ijk} \sigma_k$$

per le quali è verificata la proprietà definitoria dei momenti angolari:

$$\begin{aligned} [S_i, S_j] &= \frac{\hbar^2}{4} [\sigma_i, \sigma_j] = \frac{\hbar^2}{4} 2i \varepsilon_{ijk} \sigma_k = i\hbar \varepsilon_{ijk} \frac{\hbar}{2} \sigma_k = \\ &= i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k \end{aligned}$$

Operatore	Autovalori	Autostato
S_x	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{\hbar}{2}$
	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$-\frac{\hbar}{2}$
S_y	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$	$\frac{\hbar}{2}$
	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$	$-\frac{\hbar}{2}$
S_z	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{\hbar}{2}$
	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$-\frac{\hbar}{2}$

Osservazione. S_x , S_y e S_z hanno tutti gli stessi autovalori, seppur con autovettori diversi. Questo significa che i valori possibili dello spin sono **invarianti per rotazioni**: se scegliamo una direzione

$$\mathbf{n}(\theta, \phi) = \sin \theta \cos \phi \mathbf{e}_1 + \sin \theta \sin \phi \mathbf{e}_2 + \cos \theta \mathbf{e}_3 = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

gli autovalori dell'operatore $S_{\mathbf{n}}$ saranno sempre $\hbar/2$ e $-\hbar/2$ con probabilità dipendente da θ e ϕ . Per la generica direzione \mathbf{n} si ha:

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{n} = S_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

con

Autovalore	Autostato
$\frac{\hbar}{2}$	$\begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix}$
$-\frac{\hbar}{2}$	$\begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix}$

Esempio 6.1. Supponiamo di avere un sistema con un preciso stato, ad esempio $S_z = \hbar/2 \Rightarrow |\psi\rangle = |+\rangle$. Cosa si trova se facciamo una misura di S_x ?

$$P\left(S_x = \frac{\hbar}{2}\right) = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{2}$$

$$P\left(S_x = -\frac{\hbar}{2}\right) = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{2}$$

Per S_y si vede che valgono gli stessi risultati; se dovessimo misurare lo spin in una generica direzione \mathbf{n} ?

$$P\left(S_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar}{2}\right) = \left| \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2}$$

$$P\left(S_{\mathbf{n}} = -\frac{\hbar}{2}\right) = \left| \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

Qual è il valor medio ottenuto dalla misura di $S_{\mathbf{n}}$?

$$\langle S_{\mathbf{n}} \rangle = \frac{\hbar}{2} \left(\cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) = \frac{\hbar}{2} \cos \theta$$

Tale risultato è, se pensiamo lo spin come un momento angolare classico, quindi come un vettore in 3 dimensioni, la proiezione di S_z sulla direzione \mathbf{n} . Per quanto riguarda il valore medio di $S_{\mathbf{n}}$ si ha un risultato che torna con l'intuizione classica.

Esempio 6.2. Costruiamo un *polarizzatore* con l'apparato di Stern e Gerlach. Orientando tale apparato possiamo fare in modo che il fascio di particelle (con spin $1/2$) si dividano in 2 *bunches* con $S_n = \pm \hbar/2$. Chiamo questo polarizzatore SG_n .

Cosa succede se poniamo due SG_n uguali in serie, in modo che il primo separi polarizzi il fascio iniziale (dividendolo) e il secondo polarizzi il fascio già polarizzato, ad esempio caratterizzato da spin $S_n = \hbar/2$.

Si ottiene che la probabilità di ottenere dal secondo SG_n un fascio polarizzato come dal primo è 1. In altri termini il primo SG_n divide il fascio in 2 *bunches*, mentre il secondo SG_n farà semplicemente deviare il fascio (già polarizzato) che vi entra. In termini del V principio, si ha che dopo il primo SG_n lo stato di ciascun fascio che viene isolato collassa sull'autostato relativo al valore $(\pm \hbar/2)$ di S_n che lo caratterizza.

6.3.2 Spin 1

Abbiamo detto che il valore di j per un generico momento angolare (tra cui lo spin) può essere intero o semintero. In § 6.3.1 è stato trattato il caso di $j = s = 1/2$. Per $s = 1$?

Come fatto nel caso di spin $1/2$ costruiamo gli operatori S_x, S_y, S_z a partire dalle proprietà degli operatori di innalzamento e abbassamento S_+ ed S_- , in particolare dalle 6.24 e 6.25.

Per $s = 1$ avremo $-1 \leq m \leq 1$, cioè $m \in \{-1, 0, 1\}$. Scriviamo $|s, m\rangle$ gli autostati dell'operatore S_z , che supporremo essere quello diagonalizzabile simultaneamente a (che commuta con) S^2 .

$$\begin{cases} S^2 |s, m\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m\rangle \\ S_z |s, m\rangle = \hbar m |s, m\rangle \end{cases} \quad (6.39)$$

Essendo $\mathcal{H} = \mathbb{C}^3$ (abbiamo 3 valori possibili di m), scegliamo una base per cui S_z sia diagonale, *i.e.*, la base canonica di \mathbb{C}^3 :

$$S_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.40)$$

i cui autovalori/autovettori sono:

$$\hbar \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad 0 \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad -\hbar \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.41)$$

Ora sfruttiamo le relazioni 6.24 e 6.25 per sapere come agiscono gli operatori S_+ ed S_- sugli autovettori di S_z .

Per $j = s = 1$ abbiamo

$$S_{\pm} |1, m\rangle = \hbar \sqrt{2} |1, m \pm 1\rangle \quad \text{e} \quad |1, \pm 1\rangle \in \ker(S_{\pm}) \quad (6.42)$$

da cui si ottiene:

$$S_- = \hbar\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad S_+ = \hbar\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.43)$$

Da queste si ricavano S_x ed S_y :

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (6.44)$$

Operatore	Autovalore	Autostato
S_x	\hbar	$ 1,1\rangle_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$
	0	$ 1,0\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$
	$-\hbar$	$ 1,-1\rangle_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$
S_y	\hbar	$ 1,1\rangle_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i\sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}$
	0	$ 1,0\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
	$-\hbar$	$ 1,-1\rangle_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i\sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}$
S_z	\hbar	$ 1,1\rangle_z = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
	0	$ 1,0\rangle_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
	$-\hbar$	$ 1,-1\rangle_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Molto spesso è conveniente riuscire a sviluppare gli autostati di S_z sulla base di S_x o S_y .

$$|1, 1\rangle = \frac{|1, 1\rangle_x + |1, -1\rangle_x + \sqrt{2}|1, 0\rangle_x}{2} \quad (6.45a)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{|1, 1\rangle_x - |1, -1\rangle_x}{\sqrt{2}} \quad (6.45b)$$

$$|1, -1\rangle = \frac{|1, 1\rangle_x + |1, -1\rangle_x - \sqrt{2}|1, 0\rangle_x}{2} \quad (6.45c)$$

$$|1, 1\rangle = \frac{|1, 1\rangle_y + |1, -1\rangle_y + \sqrt{2}|1, 0\rangle_y}{2} \quad (6.46a)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{|1, 1\rangle_y - |1, -1\rangle_y}{i\sqrt{2}} \quad (6.46b)$$

$$|1, -1\rangle = \frac{\sqrt{2}|1, 0\rangle_y - |1, 1\rangle_y - |1, -1\rangle_y}{2} \quad (6.46c)$$

Osservazione. Questa scomposizione è valida per gli autostati **di ogni momento angolare** per $j = 1$.

Questo fatto è utile nel caso in cui si abbia ad esempio un'hamiltoniana che sia proporzionale ad uno dei momenti orbitali (che a meno di rotazioni del sistema di riferimento possiamo assumere sia L_z) e si vogliano determinare i valori possibili di L_x ed L_y e le relative probabilità ad un generico tempo t , noto lo stato iniziale.

Il procedimento da seguire è, generalmente, il seguente:

- (i) si diagonalizza l'hamiltoniana (i suoi autostati saranno gli stessi di L_z , *i.e.*, le armoniche sferiche);
- (ii) si sviluppa lo stato iniziale sulla base dell'hamiltoniana;
- (iii) si fa evolvere lo stato iniziale con l'operatore evoluzione temporale (che sulla base dell'hamiltoniana, se questa non dipende dal tempo, risulta molto semplice, come è mostrato in § 5.2);
- (iv) si sviluppa lo stato al tempo t sulla base di autostati di L_x e/o L_y ;
- (v) si trovano valori possibili e probabilità come è postulato in § 4.4.

Il problema, però, è trovare autofunzioni di L_x ed L_y : dobbiamo risolvere delle equazioni agli autovalori complicate. A questo punto allora, se nello stato iniziale compaiono solo armoniche sferiche del tipo $Y_{l,m}$ con $l \leq 1$, possiamo sfruttare le relazioni 6.45 e 6.46 e trovare facilmente lo sviluppo dello stato al tempo t sulla

base degli autostati di L_x ed L_y .

Potremmo avere anche, nello stato iniziale, anche $l > 1$: in tal caso le scomposizioni degli $|s, m\rangle_{S_z}$ sugli $|s, m\rangle_{S_x, S_y}$, per spin $s = l$, risulteranno le stesse degli $|l, m\rangle_{L_z}$ sugli $|l, m\rangle_{L_x, L_y}$. In linea teorica quindi si può applicare questo procedimento per ogni valore di l .

Osservazione. Per qualsiasi momento angolare, lo stato con $j = 0$ (e quindi necessariamente $m = 0$) sarà comune a J_x , J_y e J_z , in quanto è invariante per rotazioni (es: Y_{00} è una funzione costante di θ e ϕ).

In notazione matriciale i cambi di base tra autostati di spin/momento angolare 1 sono:

$$\begin{pmatrix} |1, 1\rangle_x \\ |1, 0\rangle_x \\ |1, -1\rangle_x \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1, 1\rangle \\ |1, 0\rangle \\ |1, -1\rangle \end{pmatrix} \quad (6.47a)$$

$$\begin{pmatrix} |1, 1\rangle \\ |1, 0\rangle \\ |1, -1\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1, 1\rangle_x \\ |1, 0\rangle_x \\ |1, -1\rangle_x \end{pmatrix} \quad (6.47b)$$

$$\begin{pmatrix} |1, 1\rangle_y \\ |1, 0\rangle_y \\ |1, -1\rangle_y \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i\sqrt{2} & -1 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -i\sqrt{2} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1, 1\rangle \\ |1, 0\rangle \\ |1, -1\rangle \end{pmatrix} \quad (6.48a)$$

$$\begin{pmatrix} |1, 1\rangle \\ |1, 0\rangle \\ |1, -1\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ -i\sqrt{2} & 0 & i\sqrt{2} \\ -1 & \sqrt{2} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1, 1\rangle_y \\ |1, 0\rangle_y \\ |1, -1\rangle_y \end{pmatrix} \quad (6.48b)$$

$$\begin{pmatrix} |1, 1\rangle_x \\ |1, 0\rangle_x \\ |1, -1\rangle_x \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -i & \sqrt{2} & i \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ i & \sqrt{2} & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1, 1\rangle_y \\ |1, 0\rangle_y \\ |1, -1\rangle_y \end{pmatrix} \quad (6.49a)$$

$$\begin{pmatrix} |1, 1\rangle_y \\ |1, 0\rangle_y \\ |1, -1\rangle_y \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} i & \sqrt{2} & -i \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ -i & \sqrt{2} & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1, 1\rangle_x \\ |1, 0\rangle_x \\ |1, -1\rangle_x \end{pmatrix} \quad (6.49b)$$

Osservazione. Le matrici dei cambi di base sono matrici **unitarie**: danno il cambio di base tra sistemi ortonormali di \mathbb{C}^3 .

7.1 Prodotto tensoriale

Siano V e W due spazi vettoriali su campo \mathbb{K} . Siano $v \in V$ e $w \in W$, definiamo **prodotto tensoriale** l'applicazione bilineare $v \otimes w$:

- (i) $v_1, v_2 \in V, c_1, c_2 \in \mathbb{K}, w \in W \quad (c_1 v_1 + c_2 v_2) \otimes w = c_1 (v_1 \otimes w) + c_2 (v_2 \otimes w)$
- (ii) $v \in V, a_1, a_2 \in \mathbb{K}, w_1, w_2 \in W \quad v \otimes (a_1 w_1 + a_2 w_2) = a_1 (v \otimes w_1) + a_2 (v \otimes w_2)$

Definiamo quindi il prodotto tensoriale tra due spazi vettoriali V e W su campo \mathbb{K} come

$$V \otimes W = \{v \otimes w \mid v \in V \text{ e } w \in W\}$$

Tale spazio (il prodotto tensoriale tra V e W) è ancora uno spazio vettoriale. Inoltre si ha il seguente:

Teorema 7.1. *Se $\{v_i\}$ e $\{w_j\}$ sono basi rispettivamente di V e W , allora $\{v_i \otimes w_j\}$ costituisce una base per $V \otimes W$*

Osservazione. La dimensione del prodotto tensore tra due spazi vettoriali è il prodotto delle dimensioni dei singoli spazi.

Il prodotto tensoriale si estende a spazi di Hilbert: se \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 sono spazi di Hilbert (su campo \mathbb{C}) e $\{|n\rangle\}$ ed $\{|m\rangle\}$ sono le rispettive basi, allora scriviamo

$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = \left\{ \sum a_{nm} |n\rangle \otimes |m\rangle \mid a_{nm} \in \mathbb{C} \right\}$$

- (i) **Prodotto interno:** $|\psi\rangle = \sum a_{nm} |n\rangle \otimes |m\rangle$ e $|\psi'\rangle = \sum a'_{nm} |n\rangle \otimes |m\rangle$,

$$\langle \psi | \psi' \rangle = \sum a'_{nm} a_{nm}$$

quindi anche

$$(|x'\rangle \otimes |y'\rangle, |x\rangle \otimes |y\rangle) = (\langle x' | \otimes \langle y' |)(|x\rangle \otimes |y\rangle) = \langle x' | x \rangle \langle y' | y \rangle \quad (7.1)$$

(ii) **Prodotto tensoriale di operatori:** A_1 e A_2 operatori definiti rispettivamente in \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 , abbiamo $A_1 \otimes A_2$ definito in $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ come

$$(A_1 \otimes A_2) |x\rangle \otimes |y\rangle = (A_1 |x\rangle) \otimes (A_2 |y\rangle) \quad (7.2)$$

cioè

$$\begin{aligned} A_1(|x\rangle \otimes |y\rangle) &= (A_1 |x\rangle) \otimes |y\rangle \\ A_2(|x\rangle \otimes |y\rangle) &= |x\rangle \otimes (A_2 |y\rangle) \end{aligned}$$

L'operatore A_j agirà sul prodotto tensoriale solo attraverso lo stato che appartiene allo spazio \mathcal{H}_j , in cui è definito.

Il prodotto tensoriale in meccanica quantistica serve per rappresentare in maniera *compatta*:

- più stati di una particella insieme (es: spin ed energia);
- lo stato di più particelle prese simultaneamente (es: posizione di 2 particelle; lo stato per la posizione è una funzione $\in \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3)$: in questo caso lo stato che dà la posizione di 2 particelle simultaneamente è una funzione a quadrato integrabile di 6 variabili reali, infatti $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3) \cong \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^6)$).

Lo stato di un sistema *complesso* quindi sarà descritto da uno stato nel prodotto tensoriale tra più spazi di Hilbert.

Osservazione. Altre notazioni utilizzate per indicare il prodotto tensore tra due vettori sono

$$|x\rangle \otimes |y\rangle = |x\rangle |y\rangle = |x, y\rangle$$

Esempio 7.1. $\mathcal{H}_1 = \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3)$ (es per la posizione) e $\mathcal{H}_2 = \mathbb{C}^2$ (per lo spin 1/2). Scegliamo per \mathcal{H}_2 la base canonica costituita dai vettori $|+\rangle = (1, 0)$ e $|-\rangle = (0, 1)$:

$$\begin{cases} |\psi(\mathbf{x})\rangle \otimes |+\rangle = \psi(\mathbf{x}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ |\psi'(\mathbf{x})\rangle \otimes |-\rangle = \psi'(\mathbf{x}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{cases} \Rightarrow |\psi\rangle |+\rangle + |\psi'\rangle |-\rangle = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{x}) \\ \psi'(\mathbf{x}) \end{pmatrix}$$

dove $|\psi(\mathbf{x})|^2$ è la probabilità di avere la particella in \mathbf{x} con spin $\hbar/2$, mentre $|\psi'(\mathbf{x})|^2$ è la probabilità di trovarla in \mathbf{x} con spin $-\hbar/2$. Avremo anche che

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{x}} \otimes S_y) (|\psi\rangle |+\rangle + |\psi'\rangle |-\rangle) &= (\hat{\mathbf{x}} \otimes S_y) \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{x}) \\ \psi'(\mathbf{x}) \end{pmatrix} = \\ &= \frac{i\hbar}{2} \hat{\mathbf{x}} \begin{pmatrix} -\psi(\mathbf{x}) \\ \psi'(\mathbf{x}) \end{pmatrix} = \frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\sum_j \mathbf{e}_j x_j \psi(\mathbf{x}) \\ \sum_j \mathbf{e}_j x_j \psi'(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Osservazione. Lo spin commuta con la posizione perché non agisce sulle coordinate spaziali, mentre il momento angolare classico (momento orbitale) no.

7.2 Bosoni e Fermioni

Due particelle diciamo essere identiche se hanno uguale massa m , carica q e spin s .

Consideriamo un esperimento di scattering tra due particelle identiche: classicamente potremmo osservare il percorso di ciascuna particella e, se dopo l'interazione ogni particella finisce in un rivelatore, possiamo dire quale particella finisce in quale rivelatore. Sappiamo che in meccanica quantistica dobbiamo sostituire alla traiettoria l'idea di una probabilità di trovare una particella in un particolare rivelatore dopo l'interazione.

Se $|\psi_1\rangle$ è lo stato della particella 1 e $|\psi_2\rangle$ è quello della particella 2, lo stato del sistema costituito dalle 2 particelle (prese simultaneamente) è $|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle$.

Gli stati finali delle particelle potranno essere

- $|A\rangle$, cioè la particella arriva nel rivelatore A , oppure
- $|B\rangle$ se la particella arriva nel rivelatore B .

Lo stato finale sarà uno tra $|A\rangle \otimes |B\rangle$ (particella 1 in A e 2 in B) e $|B\rangle \otimes |A\rangle$ (viceversa), poichè non potremo avere entrambe le particelle nello stesso rivelatore. Non potendo però misurare gli stati intermedi quindi non potendo predire quale dei due sia, lo stato vero finale sarà una combinazione di questi; possiamo fare una delle seguenti scelte:

(i) **simmetrica**

$$\frac{|A\rangle \otimes |B\rangle + |B\rangle \otimes |A\rangle}{\sqrt{2}} \quad (7.3)$$

(ii) **antisimmetrica**

$$\frac{|A\rangle \otimes |B\rangle - |B\rangle \otimes |A\rangle}{\sqrt{2}} \quad (7.4)$$

Principio di indistinguibilità e conseguenze

Un altro principio che si aggiunge a quelli di § 4.4 è il **principio di indistinguibilità**:

stati fisici di particelle identiche sono totalmente simmetrici o antisimmetrici nello scambio di particelle; la simmetria identifica i *bosoni*, l'antisimmetria identifica i *fermioni*.

Lo spazio degli stati è il sottoinsieme di $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$ che corrisponde a tutti gli stati totalmente simmetrici o antisimmetrici.

Una conseguenza è il **principio di esclusione** (di Pauli):

due fermioni identici non possono occupare simultaneamente lo stesso stato.

Infatti per due fermioni non può esistere lo stato $|\psi\rangle \otimes |\psi\rangle$, poiché dovendo scegliere la combinazione antisimmetrica 7.4, otterremmo da questa esattamente 0, che non può essere uno stato.

Per quanto riguarda le particelle elementari, esse si suddividono in due grandi categorie:

- **fermioni**, tra cui le particelle che costituiscono la materia, come elettroni, quarks, ... (caratterizzati da spin $s = 1/2$);
- **bosoni**, tra cui le particelle responsabili delle interazioni fondamentali, cioè il fotone, le particelle W^\pm , i gluoni (tutte con spin 1) e il gravitone (???) (spin 2).

Esempio 7.2. In una buca infinita ci potranno essere al massimo 1 elettrone per ogni stato: dobbiamo tenere conto che però lo stato di ciascun elettrone è il prodotto tensoriale di $|n\rangle$ (autostato relativo all'energia E_n) con $|\pm\rangle$ (autostati relativi allo spin $\pm\hbar/2$). Quindi per ogni livello energetico troveremo 2 elettroni, con spin opposto.

		Energia			
		$ 0\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$...
Spin	$ +\rangle$	$ 0\rangle \otimes +\rangle$	$ 1\rangle \otimes +\rangle$	$ 2\rangle \otimes +\rangle$...
	$ -\rangle$	$ 0\rangle \otimes -\rangle$	$ 1\rangle \otimes -\rangle$	$ 2\rangle \otimes -\rangle$...

Simmetria e asimmetria

Torniamo all'esempio dell'esperimento di scattering tra due particelle identiche:

- inizialmente si muovono lungo l'asse x con velocità uguali ed opposte (riferimento nel centro di massa del sistema), come in figura 7.1(a), quindi lo stato iniziale è

$$\begin{aligned} |\psi_{\text{iniz}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|p\mathbf{e}_x\rangle | -p\mathbf{e}_x\rangle + \varepsilon | -p\mathbf{e}_x\rangle |p\mathbf{e}_x\rangle) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|p\mathbf{e}_x, -p\mathbf{e}_x\rangle + \varepsilon | -p\mathbf{e}_x, p\mathbf{e}_x\rangle) \end{aligned}$$

- dopo l'urto le particelle si trovano sulla stessa direzione \mathbf{n} , inclinata di un angolo θ rispetto alla direzione \mathbf{e}_x , come in 7.1(b), quindi lo stato finale sarà

$$\begin{aligned} |\psi_{\text{fin}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|p'\mathbf{n}\rangle | -p'\mathbf{n}\rangle + \varepsilon | -p'\mathbf{n}\rangle |p'\mathbf{n}\rangle) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|p'\mathbf{n}, -p'\mathbf{n}\rangle + \varepsilon | -p'\mathbf{n}, p'\mathbf{n}\rangle) \end{aligned}$$

Possiamo porre due rivelatori (A e B) allineati col centro di massa lungo la direzione \mathbf{n} e otterremo che entrambi, dopo l'urto, segneranno il passaggio di una particella, ma non siamo in grado di sapere quale.

Ora dovremmo poter risolvere l'equazione di Schrödinger, se conosciamo come le particelle interagiscono tra loro. Facciamo alcune assunzioni:

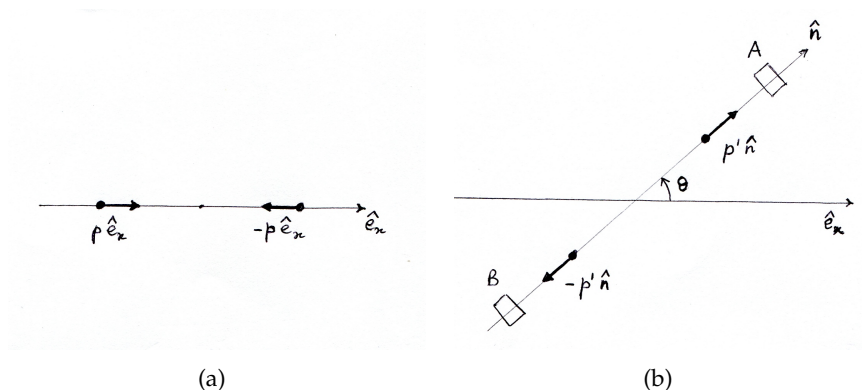


Figura 7.1: Stati iniziale e finale

- $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = V(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|)$;
- V sia simmetrico rispetto allo scambio di particelle (poiché sono identiche).

Abbiamo che l'operatore di evoluzione temporale $U(t) = \exp(-iHt/\hbar)$ è anch'esso simmetrico rispetto allo scambio di particelle.

$$\begin{aligned}
 g(\theta) &= \langle \psi_{\text{fin}} | \psi(t) \rangle = \langle \psi_{\text{fin}} | U(t) | \psi_{\text{iniz}} \rangle \\
 &= \frac{1}{2} [\langle p' \mathbf{n}, -p' \mathbf{n} | U | p \mathbf{e}_x, -p \mathbf{e}_x \rangle + \varepsilon \langle p' \mathbf{n}, -p' \mathbf{n} | U | -p \mathbf{e}_x, p \mathbf{e}_x \rangle + \\
 &\quad + \varepsilon \langle -p' \mathbf{n}, p' \mathbf{n} | U | p \mathbf{e}_x, -p \mathbf{e}_x \rangle + \varepsilon^2 \langle -p' \mathbf{n}, p' \mathbf{n} | U | -p \mathbf{e}_x, p \mathbf{e}_x \rangle] = \\
 &= \langle p' \mathbf{n}, -p' \mathbf{n} | U | p \mathbf{e}_x, -p \mathbf{e}_x \rangle + \varepsilon \langle p' \mathbf{n}, -p' \mathbf{n} | U | -p \mathbf{e}_x, p \mathbf{e}_x \rangle
 \end{aligned}$$

I due casi nelle figure 7.2(a) ed 7.2(b) (ciascuno corrispondente ad uno dei termi-

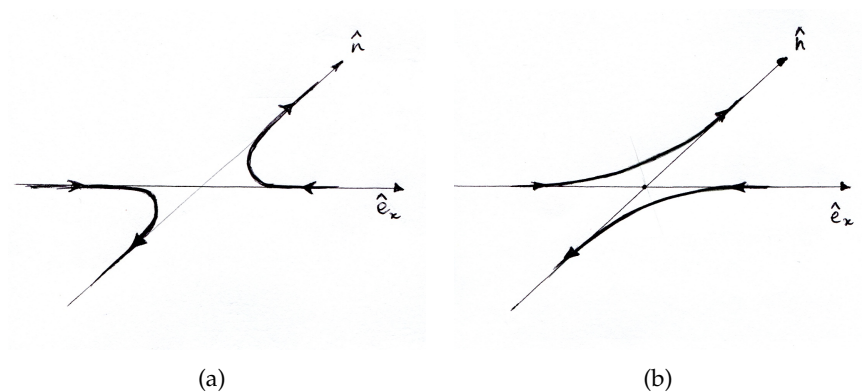


Figura 7.2: Cammini possibili

ni dell'ultima uguaglianza) si ottengono l'uno dall'altro mandando $\theta \rightarrow \pi - \theta$ o viceversa.

$$g(\theta) = f(\theta) + \varepsilon f(\pi - \theta)$$

con

- $\varepsilon = 0$ per particelle diverse;
- $\varepsilon = 1$ per i bosoni;
- $\varepsilon = -1$ per i fermioni.

La densità di probabilità per l'angolo di scattering sarà data da $|g(\theta)|^2$.

Osserviamo che nel caso particolare di $\theta = \pi/2$, per i fermioni si ottiene $g(\theta) = 0$. In realtà non è il vero risultato: avremmo dovuto tenere conto di molti altri fattori. Il calcolo non è corretto per il fatto che non sappiamo come sia l'interazione tra le due particelle: sappiamo solo, in base alla posizione dei rilevatori, quali sono i momenti delle due particelle *molto dopo* l'urto, cioè quando le particelle non interagiscono più.

Il vero risultato si ottiene costruendo l'hamiltoniana dato il potenziale $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ e costruendo l'operatore di evoluzione temporale in maniera generale come in 5.16. Dovremo scegliere l'istante t_0 prima dell'interazione e t dopo. Per tempi non compresi tra t_0 e t , le particelle non interagiscono e non saranno soggette ad alcun potenziale; quanto succede nei tempi fra t_0 e t è quel che dà la vera distribuzione dell'angolo di scattering attraverso la forma dell'operatore di evoluzione temporale.

8.1 Potenziali a simmetria sferica: riduzione al problema monodimensionale

Nei casi di simmetria sferica del potenziale, in **meccanica classica** possiamo pensare di scomporre il momento in una componente radiale ed una ortogonale a questa: la prima sarà responsabile del moto *da* o *verso* il centro di simmetria, la seconda sarà la componente che dà contributo al momento angolare (orbitale); diciamo tali componenti $\mathbf{p}_r = p_r \mathbf{e}_r$ e $\mathbf{p}_\perp = p_\perp \mathbf{e}_\tau$. L'hamiltoniana assume la seguente forma:

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \quad \longrightarrow \quad H(r, \mathbf{p}) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\perp^2}{2m} + V(r) \quad (8.1)$$

Avendo che il modulo quadro del momento angolare è $|\mathbf{L}|^2 = |\mathbf{x} \times \mathbf{p}|^2 = p_\perp^2 r^2$, e sapendo che nei casi di potenziale centrale esso è una costante del moto, ci si può ridurre al caso monodimensionale e scrivere l'hamiltoniana in funzione solo della coordinata radiale r e del suo momento coniugato p_r :

$$H(r, p_r) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{|\mathbf{L}|^2}{2mr^2} + V(r) = \frac{p_r^2}{2m} + V_{\text{eff}}(r) \quad (8.2)$$

dove il potenziale V_{eff} è il **potenziale efficace** per la coordinata r .

In **meccanica quantistica**, invece, si tratta di risolvere l'equazione agli autovalori per l'hamiltoniana, *i.e.*, l'equazione di Schrödinger in presenza di un potenziale $V(\mathbf{x}) = V(r)$. Conviene pertanto scrivere l'operatore laplaciano in coordinate sferiche:

$$\Delta\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] \quad (8.3)$$

Osservazione. Confrontando quest'ultima espressione con la 6.10, *i.e.*, l'espressione di $|\mathbf{L}|^2$ in coordinate sferiche, ci accorgiamo che il termine tra parentesi quadre corrisponde a $-\mathbf{L}^2/\hbar^2$, pertanto l'equazione di Schrödinger si può scrivere nel seguente

modo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \mathbf{L}^2 \psi + V(r) \psi = E \psi \quad (8.4)$$

Osserviamo inoltre che abbiamo le seguenti relazioni:

$$[\mathbf{L}^2, L_i] = 0 \quad , \quad [L_i, r] = \left[L_i, \frac{\partial}{\partial r} \right] = 0$$

Le prime sono dimostrate esplicitamente in § 6.1, mentre ultime sono dovute al fatto che gli operatori L_i (e di conseguenza \mathbf{L}^2) non dipendono dalla coordinata radiale. Da qui segue che

$$\forall i \in \{1, 2, 3\} \quad [L_i, H] = 0 \quad \implies \quad [\mathbf{L}^2, H] = 0$$

che significa che il momento angolare (modulo ed ogni sua componente) sono costanti del moto. Possiamo quindi scegliere come sistema di osservabili compatibili quello costituito da hamiltoniana H , (modulo del) momento angolare \mathbf{L}^2 e una sua qualsiasi componente L_i : scegliamo L_z .

Per quanto mostrato in § 4.5 questi operatori si possono diagonalizzare simultaneamente, cioè si possono trovare degli stati $|\psi\rangle$ che soddisfino le equazioni

$$\begin{cases} H \psi = E \psi \\ \mathbf{L}^2 \psi = \hbar^2 l(l+1) \psi \\ L_z \psi = \hbar m \psi \end{cases} \quad \text{con } |m| \leq l \quad (8.5)$$

Le ultime due equazioni hanno come soluzione comune le armoniche sferiche come visto in § 6.1: possiamo moltiplicarle per una funzione arbitraria della sola variabile r e trovare ancora una soluzione comune delle due equazioni. Per la prima vogliamo trovare la funzione di r , $R(r)$, per cui

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (8.6)$$

Sostituendo questa nella prima delle tre equazioni 8.5, *i.e.*, nell'equazione 8.4, si ottiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R(r) \right) + \frac{1}{2mr^2} \hbar^2 l(l+1) R(r) + V(r) R(r) = E R(r) \quad (8.7)$$

Ponendo $u(r) = r R(r)$ e moltiplicando tutto per r , si ha infine

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} + V(r) \right) u(r) = E u(r) \quad (8.8)$$

dove, analogamente a quanto fatto per il caso classico, possiamo scrivere

$$V_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} + V(r) \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} u''(r) + V_{\text{eff}} u(r) = E u(r) \quad (8.9)$$

Condizione di normalizzazione

Le soluzioni dovranno essere normalizzate in $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3)$. Le armoniche sferiche sono funzioni normalizzate sulla sfera ($\theta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, 2\pi)$): resta da verificare quali siano le condizioni che $R(r)$ deve soddisfare.

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} |\psi(\mathbf{x})|^2 = \int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr \int_{S^1} d\Omega Y_{lm}(\theta, \phi) = \\ &= \int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr = \int_0^\infty |u(r)|^2 dr \end{aligned}$$

Condizioni al contorno

Come dev'essere la funzione $u(r)$ nel limite $r \rightarrow 0$, per $l \neq 0$? ¹

La dipendenza da r sarà legata alla forma di $V(r)$, quindi non è nota *a priori*. Possiamo però fare delle ipotesi sul potenziale: imponiamo che $V(r)$ sia limitato o, al più, vada ad infinito come $1/r$ per $r \rightarrow 0$ ($V(r) \sim 1/r$ è il caso del potenziale coulombiano). In tali ipotesi abbiamo che

$$r \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad V_{\text{eff}} \sim \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m} \frac{1}{r^2}$$

i.e., il termine dominante è quello inversamente proporzionale a r^2 .

Possiamo, in prima approssimazione, trascurare anche E , cioè supporre che la distanza dall'origine sia tanto piccola da avere $V_{\text{eff}} \gg E$. La 8.8 viene semplificata:

$$r^2 u''(r) = l(l+1) u(r) \quad (8.10)$$

di cui possiamo cercare due soluzioni indipendenti nella forma $u(r) = r^\alpha$ e ottenere, sostituendo,

$$\alpha_1 = l+1, \quad \alpha_2 = -l \quad \Rightarrow \quad u(r) = c_1 r^{l+1} + c_2 \frac{1}{r^l}$$

La soluzione è generalmente non integrabile per via del secondo termine: decidiamo quindi di trascurarlo (la nostra soluzione avrà $c_2 = 0$).

$u(r)$ ha dunque la proprietà di essere nulla in 0 e in particolare di annullarsi come r^{l+1} per $r \rightarrow 0$.

Autostati per lo spettro discreto dell'energia

Ora, dove il moto è classicamente limitato, l'hamiltoniana ha uno spettro discreto, cioè saranno ammessi solo gli stati con energie E_n discretizzate: le soluzioni dipenderanno dal parametro intero n . Siccome nella soluzione del sistema 8.5 compaiono le armoniche sferiche, le quali dipendono dai numeri interi l ed m , la soluzione sarà

¹Se $l = 0$ l'equazione per $u(r)$ assume esattamente la forma dell'equazione per una particella in un potenziale monodimensionale $V(x)$ visto nel capitolo 3.

anch'essa dipendente da questi. Osserviamo la seguente cosa: volendo scrivere la soluzione ψ come in 8.6, e trovando che nell'equazione 8.7 non compare l'indice m , la soluzione per la parte radiale sarà *labellata* soltanto da n ed l . Quindi in definitiva scriveremo

$$\psi(r, \theta, \phi) = \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (8.11)$$

Osservazione. Le soluzioni dell'equazione 8.8 sono **non degeneri**. C'è però una degenerazione per quanto riguarda le coordinate angolari: per ogni livello di energia e modulo del momento angolare, *i.e.*, per n ed l fissati, abbiamo una degenerazione di ordine $(2l + 1)$, cioè m può assumere qualsiasi valore tra $-l$ ed l . È una degenerazione dovuta all'invarianza per rotazione.

8.2 Atomo di idrogeno

8.2.1 Potenziale elettrone-protone

Il potenziale del sistema costituito da protone ed elettrone (atomo di idrogeno), se r è la distanza reciproca $e^- - p^+$, è

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{e^2}{r} \quad (8.12)$$

Classicamente abbiamo che il sistema elettrone-protone ruota attorno al centro di massa, il quale è fermo oppure si muove a velocità costante. Se \mathbf{r}_p e m_p sono la posizione e la massa del protone e \mathbf{r}_e e m_e quelle dell'elettrone, abbiamo

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p \\ \mathbf{r}_{\text{cm}} &= \frac{m_p \mathbf{r}_p + m_e \mathbf{r}_e}{m_p + m_e} \end{aligned}$$

Possiamo scrivere l'hamiltoniana del sistema in queste nuove coordinate dimostrando che il sistema è equivalente a quello di una massa μ che ruota attorno all'origine con un momento \mathbf{p} ad una distanza \mathbf{r} :

$$H = \frac{\mathbf{p}_{\text{cm}}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \quad (8.13)$$

con

$$M = m_p + m_e \sim m_p, \quad \mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \quad \text{e} \quad \mathbf{p}_{\text{cm}} = M \dot{\mathbf{r}}_{\text{cm}}, \quad \mathbf{p} = \mu \dot{\mathbf{r}}$$

e dove abbiamo che il primo termine è una costante.

In meccanica quantistica l'operatore hamiltoniano è il seguente:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\mathbf{r}_p}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_e}^2 + V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p) \quad (8.14)$$

con la notazione $\Delta = \nabla^2$.

Usando lo stesso cambio di coordinate sfruttato nel caso classico, possiamo scrivere l'operatore hamiltoniano in termini di \mathbf{r} ed \mathbf{r}_{cm} .

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{r}_e} &= \frac{m_e}{m_e + m_p} \nabla_{\mathbf{r}_{\text{cm}}} + \nabla_{\mathbf{r}} \\ \nabla_{\mathbf{r}_p} &= \frac{m_p}{m_e + m_p} \nabla_{\mathbf{r}_{\text{cm}}} - \nabla_{\mathbf{r}}\end{aligned}$$

da cui

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{r}_{\text{cm}}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(|\mathbf{r}|) \quad (8.15)$$

Espressa in queste coordinate, l'hamiltoniana risulta la somma dei due operatori

$$H_{\text{cm}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{r}_{\text{cm}}}^2 \quad \text{e} \quad H_{\mathbf{r}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(|\mathbf{r}|)$$

l'uno dipendente solo da \mathbf{r} e \mathbf{r}_{cm} .

Per risolvere l'equazione agli autovalori $H\psi = E\psi$ cerchiamo una soluzione a variabili separate

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{\text{cm}}) = \psi_1(\mathbf{r}_{\text{cm}}) \psi_2(\mathbf{r}) \quad (8.16)$$

L'equazione quindi diventa la seguente:

$$\begin{aligned}H\psi &= (H_{\text{cm}} + H_{\mathbf{r}}) (\psi_1 \psi_2) = \\ &= (H_{\text{cm}} \psi_1) \psi_2 + \psi_1 (H_{\mathbf{r}} \psi_2) = E \psi_1 \psi_2 \\ \Rightarrow \quad \frac{1}{\psi_1} (H_{\text{cm}} \psi_1) + \frac{1}{\psi_2} (H_{\mathbf{r}} \psi_2) &= E\end{aligned}$$

I due termini a sinistra sono dipendenti da diverse variabili: perché la loro somma sia costante (E) devono essere separatamente costanti, quindi

$$\begin{cases} H_{\text{cm}} \psi_1 = E_1 \psi_1 \\ H_{\mathbf{r}} \psi_2 = E_2 \psi_2 \end{cases} \quad \text{con } E_1 + E_2 = E$$

Perciò il prodotto delle autofunzioni degli operatori H_{cm} e $H_{\mathbf{r}}$ è l'autofunzione dell'operatore somma; l'autovalore relativo è la somma degli autovalori.

Regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld

In § 1.2 è stato presentato il modello di Bohr, che risulta estremamente semplificativo: siamo nell'ipotesi di orbite circolari. Viene successivamente esteso ad un'orbita qualsiasi il concetto di quantizzazione del momento angolare proposto da Bohr: questo si esprime come

$$\frac{1}{2\pi} \oint p_q dq = n \hbar \quad (8.17)$$

Se l'orbita è circolare ci si riconduce esattamente alla regola di Bohr, infatti $p_q = r^2 \cdot \dot{\phi} = p r = L$ ($q = \phi$)

$$\frac{1}{2\pi} \oint p dq = \frac{1}{2\pi} 2\pi r^2 \dot{\phi} = r p = L = n \hbar$$

Le predizioni di Bohr, a partire dalla quantizzazione del momento angolare, furono le seguenti:

$$\begin{cases} E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{E_0}{n^2} \\ r_n = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} n^2 = a_0 n^2 \end{cases}$$

in cui a_0 è detto **raggio di Bohr** ed $E_0 \sim 13.6 \text{ eV}$ è la previsione dell'energia dello stato fondamentale.

Ora dobbiamo risolvere l'equazione 8.8 con il potenziale $V(r) = -e^2/r$.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} u''(r) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right) u(r) = E u(r)$$

Possiamo rendere adimensionali variabili e costanti facendo la seguente sostituzione:

$$\begin{cases} \rho = \frac{r}{a_0} \\ \lambda = \sqrt{-\frac{E}{E_0}} \end{cases}$$

L'equazione da risolvere per la parte radiale della funzione di stato è

$$\boxed{\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda^2 \right) u(\rho) = 0} \quad (8.18)$$

Nei limiti asintotici l'equazione può essere semplificata:

- $\rho \rightarrow \infty$: $u''(\rho) = \lambda^2 u(\rho)$

$$\Rightarrow u(\rho) = a_1 e^{-\lambda\rho}$$

(non accettiamo la soluzione con esponente positivo che non è integrabile);

- $\rho \rightarrow 0$:

$$\Rightarrow u(\rho) = c_1 \rho^{l+1}$$

Possiamo quindi pensare di cercare una soluzione di questa forma:

$$u(\rho) = y(\rho) e^{-\lambda\rho} \quad (8.19)$$

Questa, sostituita nella 8.18, dà la seguente equazione in $y(\rho)$:

$$\rho^2 (y'' - 2\lambda y) + [2\rho - l(l+1)] y = 0 \quad (8.20)$$

A questo punto, noto che per $\rho \rightarrow 0$ si ha $u(\rho) \sim \rho^{l+1}$, possiamo cercare una soluzione per serie di potenze:

$$y(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k \quad (8.21)$$

Dalla sostituzione di questa soluzione nell'equazione differenziale troviamo i coefficienti c_k della serie.

... calcoli ...

Perché le serie a primo membro diano 0, avremo che tutti i coefficienti delle potenze di ρ devono essere nulli. Osserviamo però che la condizione sul coefficiente di ρ^{l+1} ($k = 0$) è verificata senza alcuna condizione su c_0 : tale coefficiente rimane per ora indeterminato.

Gli altri termini della serie hanno coefficienti

$$\begin{aligned} 2c_k [1 - \lambda(k+l+1)] + c_{k+1} [(k+2+l)(k+l+1) - l(l+1)] &= 0 \\ \Rightarrow \frac{c_{k+1}}{c_k} &= 2 \frac{\lambda(k+l+1) - 1}{(k+1)(k+2l+2)} \end{aligned}$$

Noto quindi uno dei coefficienti si possono conoscere tutti gli altri per ricorsione.

Osserviamo che per $k \gg 1$ abbiamo

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} \sim \frac{2\lambda}{k} \sim \frac{2\lambda}{k+1}$$

Un simile andamento si ha con

$$c_k = \frac{(2\lambda)^k}{k!}$$

Ora osserviamo che il carattere della serie 8.21 (i.e., la sua convergenza) è determinato dai termini con k molto grande: supponendo vero l'andamento di c_{k+1}/c_k anche per k piccoli e sostituendolo nella 8.21 avremmo

$$y(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\lambda\rho)^k}{k!} = \rho^{l+1} e^{2\lambda\rho}$$

$$\Rightarrow u(\rho) = y(\rho) e^{-\lambda\rho} = \rho^{l+1} e^{\lambda\rho}$$

cioè una soluzione divergente per $\rho \rightarrow \infty$.

Queste considerazioni sono valide se supponiamo che nessuno dei c_k si annulli; se però si verifica una qualche condizione per cui esiste un valore di k tale che

$c_{k+1} = 0$, allora anche tutti i coefficienti successivi sono nulli: in questo caso y è un **polinomio** in ρ (di grado $k + l + 1$). Qual è la condizione per cui $c_k \neq 0 = c_{k+1}$?

$$\lambda = \frac{1}{k + l + 1} \equiv \frac{1}{n} \quad (8.22)$$

i.e., λ è il reciproco di un numero naturale che diciamo n e chiameremo **numero quantico principale**. Troveremo quindi al più un'infinità numerabile di valori di λ per cui l'equazione 8.20 abbia soluzioni fisicamente accettabili: $\lambda = \lambda_n = 1/n$.

La soluzione sarà dunque

$$u(\rho) = c \rho^{l+1} e^{-\rho/n} L_{n+1}^{(2l+1)}(\rho) \quad (8.23)$$

dove L è il **polinomio di Laguerre** (di grado $k = n - l - 1$): i polinomi di Laguerre sono

$$L_n^{(m)}(x) = \frac{x^{-m} e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+m}) \quad (8.24)$$

Osservazione In base a come è stato definito λ abbiamo

$$E = -\lambda^2 E_0 = -\frac{E_0}{n^2} = E_n$$

in accordo con le previsioni di Bohr.

Osservazione. Il grado del polinomio, in quanto tale, dev'essere $k \geq 0$, cioè i valori ammessi di l sono

$$0 \leq l \leq n - 1$$

Fisicamente questo significa che il modulo del momento angolare è limitato dal valore dell'energia E_n : all'aumentare di n l'energia aumenta (si avvicina sempre più a 0 *da sotto*), quindi anche i valori possibili del momento angolare.

Osservazione. Nell'atomo di idrogeno, se nel potenziale c'è soltanto il contributo del potenziale coulombiano di protone-elettrone, otteniamo una degenerazione dei livelli energetici, per cui $E_{nl} \mapsto E_n$: i livelli energetici non dipendono dal numero l , ma solo dal numero quantico principale n . In altri termini, per n fissato, abbiamo più valori di l (e quindi più stati) che corrispondono ad E_n . In particolare, per ogni valore di l sono possibili $2l + 1$ valori di m : in più per n fissato l va da 0 ad $n - 1$. Il numero di stati totali per numero quantico principale n è

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + n = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (8.25)$$

La notazione standard per indicare gli orbitali è la seguente:

$$l = \begin{cases} 0 \rightarrow s & (\text{sharp}) \\ 1 \rightarrow p & (\text{principal}) \\ 2 \rightarrow d & (\text{diffuse}) \\ 3 \rightarrow f & (\text{fundamental}) \\ \vdots & \end{cases}$$

Nell'atomo di idrogeno l'orbitale $1s$ ha energia $E_1 = -E_0$; il $2s$ e il $2p$ hanno energia $E_2 = E_1/4$; il $3s$, il $3p$ e il $3d$ hanno energia $E_3 = E_1/9$; ecc...

8.2.2 Soluzioni dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno

Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger al variare dei parametri n , l , ed m (trascurando lo spin di elettrone e protone) sono le

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Per la parte angolare le soluzioni sono date dalle armoniche sferiche, viste in § 6.1. Per la parte radiale invece, la soluzione è

(verifica!)

$$R_{nl}(r) \propto r^l e^{-r/n a_0} L_n^{(l)}\left(\frac{r}{a_0}\right) \quad (8.26)$$

Elenchiamo le prime per $n = 1, 2$.

$$1s : \quad R_{10} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \quad (8.27)$$

$$2s : \quad R_{20} = \frac{\sqrt{2}}{a_0^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad (8.28a)$$

$$2p : \quad R_{21} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{r}{a_0^{5/2}} e^{-r/2a_0} \quad (8.28b)$$

Osservazione. Per $l > 0$ si hanno soluzioni $R_{nl}(r)$ che si annullano per $r = 0$: questo risultato indica che si ha probabilità *quasi* nulla di trovare vicino al nucleo un elettrone avente un momento angolare non nullo. Risultato verosimile anche dal punto di vista classico: se il momento angolare dev'essere conservato ed è non nullo, distanza dal centro nulla significherebbe velocità infinita.

Osservazione. Nel limite per $n \rightarrow \infty$ si ha che la distribuzione è più piccata sul valore massimo. Questo è il limite *classico*, dove i livelli energetici si addensano quasi in un *continuum*: le orbite assumono, per un valore di n molto grande (energia molto prossima a 0), un raggio di valore *ben* determinato.

8.2.3 Atomi idrogenoidi

Gli atomi *idrogenoidi* sono atomi aventi un solo elettrone, come l'idrogeno, ma aventi diverso nucleo: di questo potrebbe cambiare la carica e/o la massa. Le soluzioni

dell'equazione di Schrödinger sono le stesse, ma ovviamente cambieranno i parametri a_0 ed E_0 , nei quali compaiono massa e carica sia del nucleo che dell'elettrone. Si hanno le seguenti sostituzioni:

$$e^2 \mapsto e' e = \frac{q_e q_{\text{nucleo}}}{4 \pi \varepsilon_0} \Rightarrow V(r) \mapsto -\frac{e e'}{r}$$

e quindi

$$E_0 \mapsto E_0 = \frac{\mu e^2 e'^2}{2 \hbar^2} \quad \text{e} \quad a_0 \mapsto a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e e'}$$

dove

$$\mu \mapsto \mu = \frac{m_e m_{\text{nucleo}}}{m_e + m_{\text{nucleo}}}$$

Deuterio e Trizio

Il deuterio e il trizio sono identici all'idrogeno per cariche (il potenziale non cambia), ma differiscono per la massa del nucleo: il nucleo del primo infatti, oltre ad un protone, ha un neutrone, mentre il secondo ha in più un ulteriore neutrone. L'unica correzione da fare è sulla massa equivalente del sistema, che sarà ancora più prossima a quella dell'elettrone. Le linee spettrali di deuterio e trizio sono pertanto molto simili a quelle dell'idrogeno.

Ioni

Abbiamo un atomo idrogenoide anche ionizzando un atomo con pochi elettroni. I primi sono elio ($\text{He} \rightarrow \text{He}^+$, $Z = 2$), litio ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^{2+}$, $Z = 3$) e berillio ($\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{3+}$, $Z = 4$). Per ogni Z dobbiamo aggiungere al nucleo una coppia protone-neutrone: ogni volta si somma quindi una massa $\sim 4 \cdot 10^3 m_e$ e una carica $+q_e$. μ risulterà sempre meglio approssimabile ad m_e e la carica del nucleo sarà Z volte la carica del protone, per cui:

$$E_n = E_n(H) Z^2 \quad \text{e} \quad a_0 = \frac{a_0(H)}{Z}$$

Muonio

Particella molto instabile costituita da un muone (avente carica $+q_e$ e massa $m_\mu \sim 200 m_e$) attorno a cui ruota un elettrone. L'approssimazione della massa equivalente $\mu \sim m_e$, è meno buona rispetto ai casi precedenti: l'errore è di circa 10^{-2} , anziché di 10^{-3} .

Positronio

Particella ancora più instabile è il positronio, formato da positrone ed elettrone. Il positrone è l'antiparticella dell'elettrone: ha carica di segno opposto e uguale massa.

Si ha quindi che in questo caso

$$\mu = \frac{m_e}{2} \quad , \quad r_n = 2 r_n(H) \quad \text{e} \quad E_n = \dots$$

8.3 Correzioni relativistiche all'atomo di idrogeno

8.3.1 Energia energia nel limite non relativistico

Per una particella di massa a riposo m_0 , l'energia cinetica relativistica $T = pc$, l'energia a riposo $E_0 = m_0 c^2$ e l'energia totale $E = mc^2$ soddisfano la seguente relazione

$$E = \sqrt{T^2 + E_0^2} = \sqrt{m^2 v^2 c^2 + m_0^2 c^4} = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4} \quad (8.29)$$

dove la massa m differisce dalla massa a riposo per un termine γ (boost relativistico):

$$m = \gamma m_0 = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (8.30)$$

Quindi, per $p \ll 1$ (i.e., per $\beta \rightarrow 0$, limite non relativistico)

$$\begin{aligned} E &= m_0 c^2 \left(1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2} \right)^{1/2} = \\ &= m_0 c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^4 c^4} + o(p^4) \right) = \\ &= \boxed{m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + o(p^4)} \end{aligned} \quad (8.31)$$

Questa è la correzione relativistica all'hamiltoniana per una particella di massa m_0 nel limite non relativistico (al secondo ordine: se nello sviluppo dell'energia in 8.31 fosse arrestato al primo ordine troveremmo, a meno della costante $m_0 c^2$ -energia a riposo-, la stessa hamiltoniana).

8.3.2 Spin-Orbit Coupling

Un'ulteriore correzione di cui possiamo tener conto è l'interazione dello spin dell'elettrone con il proprio momento angolare: tale interazione viene detta **interazione spin-orbita** (o *spin-orbit coupling*).

Sappiamo che ogni momento angolare \mathbf{J} (sia esso quello orbitale, sia quello intrinseco, cioè lo spin) si accoppia con un campo magnetico \mathbf{B} con la seguente hamiltoniana

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \quad (8.32)$$

Se \mathbf{J} è quello orbitale e la particella ha carica q , μ vale $q/2m$; se invece \mathbf{J} è lo spin della particella avremo $\mu = g q/2m$, dove g è detto **fattore giromagnetico**.

Sembrerebbe però che non ci sia alcun campo magnetico \mathbf{B} in cui l'elettrone si muove: esso sembra sperimentare esclusivamente il campo elettrico radiale dovuto al nucleo. Se però passiamo nel sistema di riferimento dell'elettrone, vedremo il protone *orbitare* attorno all'elettrone: la carica positiva in moto produce un campo magnetico. Pertanto, utilizzando la **legge di trasformazione dei campi**

$$\mathbf{B}' = \mathbf{B} + \frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad (8.33)$$

in cui \mathbf{B}' è il campo magnetico nel nuovo sistema di riferimento (solidale con l'elettrone), \mathbf{E} e \mathbf{B} sono i campi nel sistema di riferimento solidale con il protone. Essendo $\mathbf{B} = 0$:

$$\mathbf{B}' = \frac{1}{|q_e|c^2} \mathbf{v} \times \nabla V = \frac{\mathbf{v}}{|q_e|c^2} \times \frac{dV}{dr} \nabla r \quad (8.34)$$

$$\frac{dV}{dr} = \frac{d}{dr} \left(-\frac{e^2}{r} \right) = \frac{e^2}{r^2} = \frac{q_e^2}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 r^2} \quad \mathbf{e} \quad \nabla r = \frac{\mathbf{x}}{r} \quad (8.35)$$

da cui

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{|q_e|mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} m\mathbf{v} \times \mathbf{x} = \frac{1}{|q_e|mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \quad (8.36)$$

Quindi il termine dell'hamiltoniana per l'interazione spin-orbita è dato dalla sostituzione di \mathbf{B}' nella 8.32 con $\mathbf{J} = \mathbf{S}$

$$H_{so} = \frac{g_e |q_e|}{2m} \frac{1}{|q_e|mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (8.37)$$

con $g_e \sim 2$. La correzione non è quella corretta per l'accoppiamento spin-orbita: la trasformazione dei campi è valida tra sistemi di riferimento inerziali. Nel nostro caso l'elettrone si muove di moto decisamente non uniforme rispetto al protone. Si ha il cosiddetto fenomeno della **precessione di Thomas**² la soluzione 8.37 va moltiplicata per un fattore $1/2$, che compensa in buona approssimazione g_e .

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (8.38)$$

8.3.3 Termine di Darwin

Infine, l'ultimo termine correttivo è quello di Darwin (più difficilmente riconducibile alla meccanica/elettrodinamica classica):

$$H_D = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V(r) \quad (8.39)$$

²Vedi Jackson, *Classical Electrodynamics*, § 11.8.

9.1 Definizione

In meccanica classica, dato un sistema di particelle, il momento angolare totale del sistema è dato dalla **somma vettoriale** dei momenti angolari di ogni singola particella.

In meccanica quantistica *non* possiamo pensare al momento angolare come ad un vettore: possiamo però definire il momento angolare totale come **somma di operatori**.

Ulteriore differenza tra meccanica classica e quantistica: nella prima abbiamo un solo tipo di momento angolare, mentre nella seconda se ne hanno diversi, orbitale e intrinseco (spin). In meccanica classica riferendoci al momento angolare totale pensiamo alla somma (vettoriale) dei momenti angolari dei *diversi corpi* che costituiscono il sistema; in meccanica quantistica i momenti angolari si possono combinare in modi diversi: spin e momento angolare orbitale di *un'unica particella*; momento angolare orbitale (o spin) di due *particelle diverse*.

In generale il sistema quantistico sarà caratterizzato da un insieme di momenti angolari $\{J^{(a)}\}$, tali che

$$[J_i^{(a)}, J_j^{(b)}] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k^{(a)} \delta_{ab} = \begin{cases} i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k^{(a)} & \text{se } a = b \\ 0 & \text{se } a \neq b \end{cases} \quad (9.1)$$

cioè all'interno di ogni sottoinsieme $J^{(a)}$ valgono le proprietà definitorie di un momento angolare, mentre le *componenti* di sottoinsiemi diversi commutano (che significa che non dipendono l'uno dall'altro).

Il **momento angolare totale** è

$$J = \sum_a J^{(a)} \quad (9.2)$$

Verifichiamo che esso soddisfi le regole di commutazione per i momenti angolari:

$$\begin{aligned} [J_i, J_j] &= \left[\sum_a J_i^{(a)}, \sum_b J_j^{(b)} \right] = \sum_{a,b} [J_i^{(a)}, J_j^{(b)}] = \\ &= \sum_a [J_i^{(a)}, J_j^{(a)}] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \sum_a J_k^{(a)} = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k \end{aligned}$$

Particella/tipo (a)	1	2
Momenti angolari	j_1	j_2
Autostati	$ j_1, m_1\rangle$	$ j_2, m_2\rangle$
Valori di m ammessi	$-j_1 \leq m_1 \leq j_1$	$-j_2 \leq m_2 \leq j_2$
Numero di autostati	$2j_1 + 1$	$2j_2 + 1$
Spazi in cui son definiti i singoli momenti angolari	\mathcal{H}_1	\mathcal{H}_2
Spazio in cui è definito il momento angolare totale	$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$	
Autostato del sistema totale	$ j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = j_1, m_1\rangle \otimes j_2, m_2\rangle$	

Per definizione avremo

$$\mathbf{J}^{(1)} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = \left(\mathbf{J}^{(1)} |j_1, m_1\rangle \right) \otimes |j_2, m_2\rangle$$

e analogamente per $\mathbf{J}^{(2)}$, che può agire solo su $|j_2, m_2\rangle$.

9.2 Teorema della composizione del momento angolare

Definiamo $|j, m\rangle$ gli autostati in $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ degli operatori \mathbf{J}^2 e J_z (modulo quadro e proiezione lungo z del momento angolare totale), cioè

$$\begin{cases} \mathbf{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle \\ J_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle \end{cases} \quad (9.3)$$

analogamente al caso del singolo momento angolare di una particella.

Ci domandiamo quali siano quindi i valori possibili di j (e quindi di m) nelle equazioni agli autovalori 9.3. La risposta è data dal seguente

Teorema 9.1 (Composizione del momento angolare). ¹ Se due sottoinsiemi $\mathbf{J}^{(1)}$ e $\mathbf{J}^{(2)}$ hanno momenti angolari j_1 e j_2 rispettivamente, allora i valori j del momento angolare

¹Dimostrazione su Jun John Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, appendici.

totale $\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}^{(2)}$ sono tali che

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq (j_1 + j_2)$$

con salti discreti di un'unità, i.e.,

$$j \in \{|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2\}$$

Esempio 9.1. Un sistema di 2 elettroni (particelle di spin 1/2) avrà $s = 0$ oppure $s = 1$.

Osservazione. Potremmo aspettarci che lo stato $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ sia autostato di \mathbf{J}^2 (totale) se $|j_1, m_1\rangle$ e $|j_2, m_2\rangle$ sono autostati rispettivamente di $\mathbf{J}^{(1)2}$ e $\mathbf{J}^{(2)2}$. Invece

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= (\mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}^{(2)})^2 |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = \\ &= (\mathbf{J}^{(1)2} + \mathbf{J}^{(2)2} + 2\mathbf{J}^{(1)} \cdot \mathbf{J}^{(2)}) |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = \\ &= \hbar^2 [j_1(j_1 + 1) + j_2(j_2 + 1)] |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle + \\ &\quad + 2(\mathbf{J}^{(1)} \cdot \mathbf{J}^{(2)}) |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \end{aligned}$$

Non possiamo dire che $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ sia autovettore del prodotto $\mathbf{J}^{(1)} \cdot \mathbf{J}^{(2)}$, in quanto sappiamo solo che $J_z^{(a)}$ è diagonalizzabile simultaneamente con $\mathbf{J}^{(a)2}$, ma non con le altre componenti.

Abbiamo però che J_z (totale) è **additivo**:

$$\begin{aligned} J_z |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= (J_z^{(1)} |j_1, m_1\rangle) \otimes |j_2, m_2\rangle + |j_1, m_1\rangle \otimes (J_z^{(2)} |j_2, m_2\rangle) = \\ &= \hbar(m_1 + m_2) |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \end{aligned}$$

cioè $m = m_1 + m_2$ è autovalore di $J_z = J_z^{(1)} + J_z^{(2)}$ con autovettore $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$.

Pseudo-dimostrazione del teorema 9.1. Supponiamo $j_2 \leq j_1$. Innanzitutto avremo che $-j_1 \leq m_1 \leq j_1$ e che $-j_2 \leq m_2 \leq j_2$.

Costruiamo un rettangolo formato dai punti (m_1, m_2) : le rette $m = \text{cost}$ sono delle rette passanti per un certo numero di punti del rettangolo e parallele alla bisettrice del 2° e 4° quadrante (o del 1° e 3°). Se consideriamo quella per (j_1, j_2) (vertice in alto a destra del rettangolo), essa incontrerà solo tale punto. Traslandola in basso di 1 incontra 2 punti: $(j_1 - 1, j_2)$ e $(j_1, j_2 - 1)$. Traslando ancora di 1 in basso incontra 3 punti ... e così via, finché la retta non incontra il punto $(j_1, -j_2)$, dove $m = j_1 - j_2$: nell'ipotesi in cui $j_2 \leq j_1$, traslando in basso di un'unità la retta, questa incontra sempre lo stesso numero di punti fin quando il punto $(-j_1, j_2)$ non giace su di essa ($m = j_2 - j_1$).

Continuando ad abbassare la retta di un'unità alla volta si incontra un numero sempre minore di punti, fino al vertice $(-j_1, -j_2)$. I due estremi per m sono $\pm(j_1 + j_2)$, quindi certamente il massimo per j è $j_1 + j_2$.

Per quanto riguarda il minimo ... si guarda la punta della piramide ...

Quindi vale il teorema. \square

9.3 Autostati del momento angolare totale

Gli autostati comuni di \mathbf{J}^2 e J_z (totali) sono una combinazione lineare di tutti gli stati prodotto tensoriale tra gli autostati dei singoli $\mathbf{J}^{(a)2}$ e $J_z^{(a)}$; nel caso più semplice della somma di due soli momenti angolari

$$\begin{aligned} |j, m\rangle &= \sum_{m_1+m_2=m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle c_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \\ &= \sum_{m_1+m_2=m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | jm \rangle \end{aligned} \quad (9.4)$$

I coefficienti $c_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m \rangle$ sono i **coefficienti di Clebsch-Gordan**.

Operatori di innalzamento e abbassamento

Poiché il momento angolare totale soddisfa le proprietà definitorie di un momento angolare, possiamo definire, come fatto in § 6.2, gli operatori di innalzamento e abbassamento

$$J_{\pm} = J_x \pm i J_y \quad (9.5)$$

Prendiamo il caso più semplice: due soli momenti angolari $\mathbf{J}^{(1)}$ e $\mathbf{J}^{(2)}$. Come agiscono gli operatori di innalzamento e abbassamento?

$$\begin{aligned} J_{\pm} |j, m\rangle &= (J_{\pm}^{(1)} + J_{\pm}^{(2)}) \sum_{m_1+m_2=m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle c_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \\ &= \sum_{m_1, m_2} c_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} (J_{\pm}^{(1)} + J_{\pm}^{(2)}) |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = \\ &= \sum_{m_1, m_2} c_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} \left[(J_{\pm}^{(1)} |j_1, m_1\rangle) \otimes |j_2, m_2\rangle + \right. \\ &\quad \left. + |j_1, m_1\rangle \otimes (J_{\pm}^{(2)} |j_2, m_2\rangle) \right] \end{aligned} \quad (9.6)$$

Infine dovremo applicare utilizzare le 6.24 e 6.25.

I coefficienti di Clebsch-Gordan si possono trovare *algoritmicamente* in maniera abbastanza semplice. Pensiamo a $j_{1,2}$ fissati.

- (i) Sappiamo che esiste un solo modo di avere il massimo valore di j e di m , *i.e.*, scegliere lo stato che sia il prodotto tensore degli stati con $m_{1,2}$ massimi: nello spazio con $j_{1,2}$ fissati il massimo valore di $m_{1,2}$ è $+j_{1,2}$; $j_{\max} = j_1 + j_2$. Questo sarà lo stato $|j_{\max}, j_{\max}\rangle = |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$ (*e.g.*, se abbiamo due particelle di spin 1/2 sceglieremo quello stato in cui entrambe hanno $S_z = +\hbar/2$; lo stato sarà $|1, 1\rangle = |+, +\rangle$).

- (ii) Una volta individuato questo unico autostato, applicando una volta l'operatore di abbassamento J_- otteniamo $|j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle$ (a meno di un fattore di normalizzazione dato da 6.25). Il fatto è che questo stato sarà una combinazione lineare di prodotti tensore che abbiano $m_1 + m_2 = j_{\max} - 1$: i coefficienti della combinazione lineare (i coefficienti di Clebsh-Gordan) si trovano applicando la 9.6.
- (iii) Continuando ad applicare l'operatore di abbassamento troviamo tutti gli autostati con $j = j_1 + j_2 = j_{\max}$: dobbiamo trovare anche quelli con j minore. Si trovano *per ortogonalità*. Prendiamo lo schema 9.3: lungo le colonne troviamo j fissati, lungo le righe sono fissati gli m . Partendo da $|j_{\max}, j_{\max}\rangle$ e scendendo, si trovano spazi (con m fissato) di dimensione sempre maggiore (una dimensione in più ad ogni livello), finché non si arriva alla riga in cui $m = |j_1 - j_2| = j_{\min}$: fino a questo punto tutti gli autostati della riga si trovano con l'operatore di abbassamento, tranne 1, che manca, ma che si trova perché necessariamente ortogonale a tutti quelli che lo precedono sulla stessa riga.
- (iv) Completata la riga andiamo alla riga sottostante applicando gli operatori di abbassamento. Se la riga non è completa, troviamo l'autostato che manca per ortogonalità, e così via...
- (v) Osserviamo che dalla riga con $m = -|j_1 - j_2|$ in giù, la dimensione degli spazi diminuisce, fino a ridursi ad 1 per lo stato che ha $j = J_{\max}$ e $m = -j_{\max}$, che è unico.

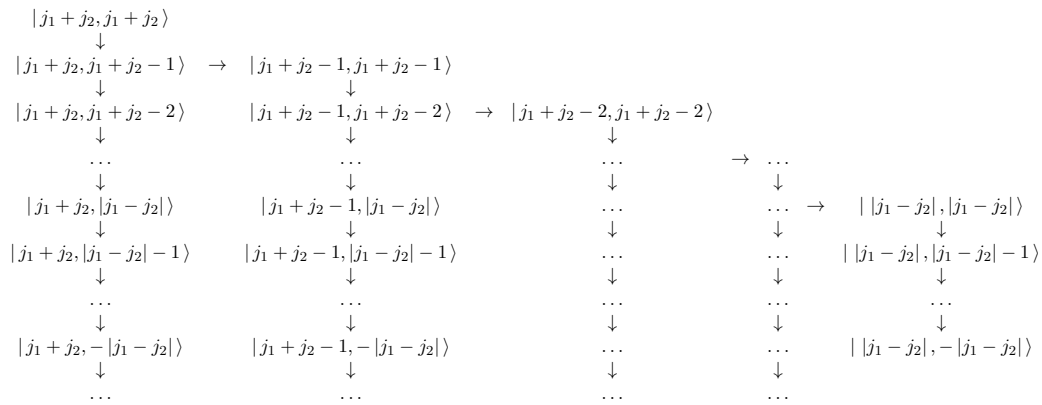


Figura 9.1: Schema per determinare gli autostati del momento angolare totale come combinazione lineare 9.4: \downarrow indica l'applicazione dell'operatore di abbassamento; \rightarrow indica ortogonalità rispetto a tutti gli stati che precedono sulla stessa riga.

Particelle di spin 1/2

Consideriamo il sistema costituito da due particelle di spin $s_1 = s_2 = 1/2$. Il teorema 9.1 ci dice che i valori possibili dello spin totale sono $s \in \{0, 1\}$.

Gli autostati saranno $|s, m\rangle$, con $-s \leq m \leq s$, i quali saranno combinazioni lineari degli autostati $|\pm, \pm\rangle = |1/2, \pm 1/2; 1/2, \pm 1/2\rangle$.

$ m_1, m_2\rangle = s, m_1; s, m_2\rangle$	$ j, m\rangle$	$m = m_1 + m_2$
$ +, +\rangle$	$ 1, 1\rangle$	-1
$ +, -\rangle, -, +\rangle$	$ 1, 0\rangle$	0
$ -, -\rangle$	$ 1, -1\rangle$	1

Possiamo sfruttare ancora una volta gli operatori di innalzamento e di abbassamento per determinare come sono le combinazioni lineari, *i.e.*, utilizziamo le 6.24 e 6.25.

$$S_- |m_1, m_2\rangle = (S_-^{(1)} + S_-^{(2)}) |m_1, m_2\rangle = \\ (S_-^{(1)} |s, m_1\rangle) \otimes |s, m_2\rangle + |s, m_1\rangle \otimes (S_-^{(2)} |s, m_2\rangle)$$

Innanzitutto sappiamo che l'unico stato che possa avere $s = 1$ ed $m = 1$ è quello in cui entrambi gli elettroni hanno $S_z = +\hbar/2$, quindi $|1, 1\rangle = |+, +\rangle$. Insieme alla 6.25, questo ci dà

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} S_- |1, 1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} S_- |+, +\rangle = \\ = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} (S_-^{(1)} |+\rangle \otimes |+\rangle + S_-^{(2)} |+, +\rangle) = \\ = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} (\hbar |-, +\rangle + \hbar |+, -\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+, -\rangle + |-, +\rangle)$$

L'unico stato che manca è quello con $s = 0$. Esisterà, a meno di segno, un unico vettore ortonormale a ai tre stati con $s = 1$ (gli spazi di Hilbert di partenza sono \mathbb{C}^2 : il prodotto tensore sarà isomorfo a \mathbb{C}^4).

$$\text{singoletto : } \left\{ |0, 0\rangle = \frac{|+, -\rangle - |-, +\rangle}{\sqrt{2}} \right. \quad (9.7a)$$

$$\text{tripletto : } \left\{ \begin{array}{l} |1, 1\rangle = |+, +\rangle \\ |1, 0\rangle = \frac{|+, -\rangle + |-, +\rangle}{\sqrt{2}} \\ |1, -1\rangle = |-, -\rangle \end{array} \right. \quad (9.7b)$$

Osservazione. Cosa molto importante da osservare è che lo stato $|1, 0\rangle$ è simmetrico rispetto allo scambio delle particelle, mentre lo stato $|0, 0\rangle$ è antisimmetrico.

Esempio 9.2 (Elio). L'elio ha configurazione elettronica $1s^2$, *i.e.*, ha 2 elettroni nello stato fondamentale, $E = -E_0$. Lo stato del sistema è dato dal prodotto tensoriale $|1, 0, 0, m_{s_1}\rangle \otimes |1, 0, 0, m_{s_2}\rangle$, dove $|n, l, m, m_s\rangle$ indica lo stato di un elettrone in qualsiasi atomo:

n è il numero quantico **principale**,

l è quello **orbitale**,

m quello **azimutale** e

m_s è il numero **magnetico di spin**

Per l'elio, abbiamo

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \frac{|1, 0, 0, +\frac{1}{2}\rangle \otimes |1, 0, 0, -\frac{1}{2}\rangle - |1, 0, 0, -\frac{1}{2}\rangle \otimes |1, 0, 0, +\frac{1}{2}\rangle}{\sqrt{2}} = \\ &= \frac{|+, -\rangle - |-, +\rangle}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

che è l'unico stato possibile. Ritroviamo il principio di esclusione di Pauli.

9.4 Esercizi

Esercizio 9.1. Siano date due particelle di spin $1/2$ con momenti magnetici μ_i in un campo magnetico $\mathbf{B} = B \mathbf{e}_z$; l'hamiltoniana è

$$H = -\mu_1 \mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{B} - \mu_2 \mathbf{S}^{(2)} \cdot \mathbf{B}$$

All'istante iniziale il sistema delle due particelle si trova nello stato di singoletto. Qual è la probabilità, al tempo t , che il sistema sia in uno stato di tripletto?

Soluzione. Lo stato iniziale del sistema è:

$$|\psi(0)\rangle = |0,0\rangle = \frac{|+, -\rangle - |-, +\rangle}{\sqrt{2}}$$

Ma per le singole particelle?

$$\begin{cases} |+, -\rangle \rightarrow E = -\mu_1 B \frac{\hbar}{2} + \mu_2 B \frac{\hbar}{2} \\ |-, +\rangle \rightarrow E = \mu_1 B \frac{\hbar}{2} - \mu_2 B \frac{\hbar}{2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow |\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\frac{B}{2}(\mu_2 - \mu_1)t} |+, -\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\frac{B}{2}(\mu_2 - \mu_1)t} |-, +\rangle$$

Ora dobbiamo scomporre questo stato sulla base degli stati di singoletto e tripletto: basta sostituire

$$|+, -\rangle = \frac{|1,0\rangle + |0,0\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |-, +\rangle = \frac{|1,0\rangle - |0,0\rangle}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{2} (|1,0\rangle + |0,0\rangle) e^{i\frac{B}{2}(\mu_1 - \mu_2)t} - \frac{1}{2} (|1,0\rangle - |0,0\rangle) e^{-i\frac{B}{2}(\mu_1 - \mu_2)t} = \\ &= i \sin \left[\frac{B}{2}(\mu_2 - \mu_1)t \right] |1,0\rangle + \cos \left[\frac{B}{2}(\mu_1 - \mu_2)t \right] \end{aligned}$$

La probabilità di avere uno stato di tripletto è la somma delle probabilità di avere ogni singolo stato di tripletto, cioè

$$\begin{aligned} P(\text{tripletto}, t) &= P(|1, -1\rangle, t) + P(|1, 0\rangle, t) + P(|1, 1\rangle, t) = \\ &= 0 + 0 + \left| i \sin \left[\frac{B}{2}(\mu_1 - \mu_2)t \right] \right|^2 = \sin^2 \left[\frac{B}{2}(\mu_1 - \mu_2)t \right] \end{aligned}$$

Infatti abbiamo per $t = 0$ probabilità nulla di avere uno stato di tripletto: inizialmente appunto si aveva uno stato di singoletto. \square

Esercizio 9.2. Lo stato di una particella di spin $1/2$ è

$$|\psi_\alpha(r, \theta, \phi)\rangle = A e^{-r/a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ \sin \phi \end{pmatrix}$$

Quali valori del momento angolare totale J_z si possono ottenere? Con quali probabilità?

Soluzione. Il momento angolare totale è dato dalla somma $J_z = S_z + L_z$ dove

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Le autofunzioni per L_z con autovalore $\hbar m$ sono

$$|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

mentre quelle di S_z con autovalori $\pm\hbar/2$ sono quelle in § 6.3.

Osservazione. In generale è conveniente scomporre il nostro stato sulla base delle armoniche sferiche, le quali sono autofunzioni sia di L_z che di L^2 . In questo caso però $\sin \phi$ non si può scrivere come una semplice combinazione lineare di qualche armonica sferica: abbiamo infatti una serie (infinita) di termini. Osserviamo però che $\sin \phi$ si può scrivere come combinazione lineare delle autofunzioni di L_z (che è l'unico che ci interessa, in questo caso): $\sin \phi = (e^{i\phi} - e^{-i\phi})/2i$.

Osservazione. La funzione di stato assegnata si può scrivere anche come

$$|\psi\rangle = \tilde{A} \begin{pmatrix} 1 \\ \sin \phi \end{pmatrix}$$

in quanto la dipendenza da r non influisce sul risultato né attraverso L_z , né attraverso S_z . La costante \tilde{A} verrà determinata più avanti perché sia rispettata la normalizzazione.

Gli autostati di J_z saranno:

$$|m, +\rangle = |m\rangle \otimes |+\rangle = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |m, -\rangle = |m\rangle \otimes |-\rangle = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

per cui gli autovalori di $|m, \pm\rangle$ sono $m\hbar \pm \hbar/2$. Quindi riconosciamo che

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \tilde{A} (c_1 |1, -\rangle + c_2 |-1, -\rangle + c_3 |0, +\rangle) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|1, -\rangle - |-1, -\rangle + 2i |0, +\rangle) \end{aligned}$$

I risultati possibili saranno $J_z \in \{+\hbar/2, -3\hbar/2\}$

$$P\left(J_z = +\frac{\hbar}{2}\right) = \left|\frac{2i}{\sqrt{6}}\right|^2 + \left|\frac{1}{\sqrt{6}}\right|^2 = \frac{4}{6} + \frac{1}{6} = \frac{5}{6}$$

$$P\left(J_z = -\frac{3}{2}\hbar\right) = \left|\frac{-1}{\sqrt{6}}\right|^2 = \frac{1}{6}$$

É soddisfatta la proprietà che la somma delle probabilità sia 1.

□

10

Metodi di approssimazione

Non sempre l'equazione di Schrödinger è risolvibile completamente: si sa risolvere solo in casi particolari, tra cui ad esempio l'atomo di idrogeno e l'oscillatore armonico.

In molti casi si devono cercare soluzioni approssimate.

10.1 Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo

Supponiamo di avere un problema in cui l'hamiltoniana è del tipo

$$H = H_0 + \lambda V \quad (10.1)$$

in cui

- H_0 è un'hamiltoniana che si sa risolvere pienamente,
- V è un termine di **perturbazione** dello stesso ordine di grandezza di H_0 ,
- λ è un parametro che varia da 0 a 1: $\lambda = 0$ corrisponde al problema del sistema imperturbato; $\lambda = 1$ è il caso *full-strength*.

Vogliamo trovare le soluzioni dell'equazione

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (10.2)$$

noti gli stati $|\psi_n\rangle = |n^{(0)}\rangle$ che soddisfano

$$H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^0 |n^{(0)}\rangle \quad (10.3)$$

Visto che λ è un parametro molto piccolo, possiamo cercare la soluzione della 10.2 che sia un'espansione in serie di potenze di λ . Essa sarà, all'ordine 0, la soluzione di 10.3.

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |n^{(3)}\rangle + \dots \quad (10.4a)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \lambda^3 E_n^3 + \dots \quad (10.4b)$$

Osservazione. Il *ket* $|n\rangle$ scritto come in 10.4a non è normalizzato, se gli $|n^{(k)}\rangle$ sono tutti normalizzati: la rinormalizzazione si può fare alla fine, una volta trovata una soluzione approssimata come somma degli $|n^{(k)}\rangle$.

Gli apici sui *ket* indicano l'ordine della correzione alle soluzioni. Ciò che dovremo trovare saranno gli $|n^{(k)}\rangle$ a partire da $k = 1$. La 10.2 diventa quindi

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda V) \left(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \right) = \\ = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots) \left(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \right) \end{aligned}$$

Perché valga l'equazione deve valere per tutti i termini che sono moltiplicati per la stessa potenza di λ :

$$O(\lambda^0) : H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^0 |n^{(0)}\rangle \quad (10.5a)$$

$$O(\lambda) : V |n^{(0)}\rangle + H_0 |n^{(1)}\rangle = E_n^0 |n^{(1)}\rangle + E_n^1 |n^{(0)}\rangle \quad (10.5b)$$

$$O(\lambda^2) : V |n^{(1)}\rangle + H_0 |n^{(2)}\rangle = E_n^2 |n^{(0)}\rangle + E_n^1 |n^{(1)}\rangle + E_n^0 |n^{(2)}\rangle \quad (10.5c)$$

e per termini di ordine successivo. All'ordine 0 l'equazione è ovviamente quella del sistema non perturbato.

10.1.1 Autostati non degeneri

Per il momento supponiamo che gli autostati $|n^{(0)}\rangle$ siano **non degeneri**, ovvero ad ogni E_n^0 corrisponda il solo autostato $|\varphi_n\rangle = |n^{(0)}\rangle$. Gli $|\varphi_n\rangle$ costituiscono una base di Hilbert e pertanto qualsiasi stato del sistema sarà esprimibile in termini di combinazioni lineari di questi:

$$\boxed{|n^{(k)}\rangle = \sum_m c_{nm}^{(k)} |\varphi_m\rangle} \quad (10.6)$$

Dovremo determinare i coefficienti $c_{nm}^{(k)}$.

Primo ordine

Sostituendo la 10.6 nella 10.5b si ha

$$\begin{aligned} V |\varphi_n\rangle + \sum_m c_{nm}^{(1)} H_0 |\varphi_m\rangle = \\ = \sum_m c_{nm}^{(1)} E_n^0 |\varphi_m\rangle + E_n^1 |\varphi_n\rangle \end{aligned}$$

Ora proiettiamo ambo i membri su uno stato $|\varphi_p\rangle$: l'equazione diventerà un'uguaglianza tra coefficienti dell'espansione sulla base dei $|\varphi_p\rangle$. Prima scegliamo $n = p$, che ci permette di fare alcune semplificazioni.

$$\begin{aligned} p = n &\Rightarrow \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle + \sum_m c_{nm}^{(1)} E_m^0 \delta_{nm} = \sum_m c_{nm}^{(1)} E_n^0 \delta_{nm} + E_n^1 \\ &\Rightarrow E_n^1 = \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle \end{aligned}$$

Troviamo così le correzioni al prim'ordine dell'energia del sistema perturbato.

Osservazione. Le correzioni al primo ordine delle energie sono i valori di aspettazione di V sulle autofunzioni di H_0 .

Ora prendiamo $p \neq n$.

$$\begin{aligned} p \neq n &\Rightarrow \langle \varphi_p | V | \varphi_n \rangle + c_{np}^{(1)} E_p^0 = c_{np}^{(1)} E_n^0 \\ &\Rightarrow c_{np}^{(1)} = \frac{\langle \varphi_p | V | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} \end{aligned}$$

Osservazione. Rimangono indeterminati i coefficienti $c_{nn}^{(1)}$. Senza perdere di generalità possiamo affermare che $c_{nn}^{(1)} = 0$. Infatti abbiamo $|n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_m c_{nm}^{(1)} |\varphi_m\rangle + O(\lambda^2)$ che dev'essere normalizzato a 1:

$$\begin{aligned} 1 = \langle n | n \rangle &= \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle + \lambda \left(\langle \varphi_n | \sum_m c_{nm}^{(1)} |\varphi_m\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \sum_m c_{nm}^{(1)*} \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle \right) + O(\lambda^2) = \\ &= 1 + \lambda \left(c_{nn}^{(1)} + c_{nn}^{(1)*} \right) + O(\lambda^2) \end{aligned}$$

che significa che $\text{Re} \left(c_{nn}^{(1)} \right) = 0$, cioè esiste $\theta_n \in \mathbb{R}$ tale che $c_{nn}^{(1)} = i \theta_n$. Ma allora si trova che

$$|n\rangle = (1 + i \lambda \theta_n) |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} c_{nm}^{(1)} |\varphi_m\rangle$$

dove, per λ molto piccolo

$$1 + i \lambda \theta_n \sim e^{i \lambda \theta_n}$$

$|\tilde{\varphi}_n\rangle = e^{i \lambda \theta_n} |\varphi_n\rangle$ è ovviamente ancora *auto-funzione* di H_0 , perché proporzionale a $|\varphi_n\rangle$, ed è anche *auto-stato*, poiché la costante di proporzionalità ha modulo 1.

In definitiva la funzione d'onda per approssimazione al prim'ordine è

$$|n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{\langle \varphi_m | V | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_m^0} + O(\lambda^2) \quad (10.7a)$$

$$E_n^1 = \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle \quad (10.7b)$$

Secondo ordine

Ora risolviamo la 10.5c sostituendovi la 10.6 con $k = 2$ e i risultati ottenuti per il prim'ordine.

$$\begin{aligned} \sum_m c_{nm}^{(1)} V |\varphi_m\rangle + \sum_m c_{nm}^{(2)} E_n^0 |\varphi_m\rangle &= \\ &= E_n^2 |\varphi_m\rangle + \sum_m c_{nm}^{(1)} E_n^1 |\varphi_m\rangle + \sum_m c_{nm}^{(2)} E_n^0 |\varphi_m\rangle \end{aligned}$$

Di nuovo proiettiamo ambo i membri sui $|\varphi_p\rangle$. Se $p = n$ si ottiene la correzione all'energia:

$$\begin{aligned} \sum_m c_{nm}^{(1)} \langle \varphi_n | V | \varphi_m \rangle + \sum_m c_{nm}^{(2)} E_n^0 \delta_{nm} &= \\ &= E_n^2 + \sum_m c_{nm}^{(1)} E_n^1 \delta_{nm} + \sum_m c_{nm}^{(2)} E_n^0 \delta_{nm} \\ \Rightarrow E_n^2 &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_m | V | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \langle \varphi_n | V | \varphi_m \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | V | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \end{aligned} \quad (10.8)$$

Se proiettiamo invece su $|\varphi_p\rangle \neq |\varphi_n\rangle$ si trovano i coefficienti $c_{nm}^{(2)}$:

$$c_{nm}^{(2)} = \sum_{l \neq n} \frac{V_{ml} V_{ln}}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_l^0)} - \frac{V_{nn} V_{mn}}{(E_m^0 - E_n^0)^2} \quad (10.9)$$

Osservazione. L'ordine dei termini che compaiono al denominatore implica che l'energia dello stato fondamentale, nell'approssimazione al second'ordine, risulti diminuita: se $n = 1$, la somma su m partirà da $m = 2$, per cui avremo sempre $E_1^0 - E_m^0 < 0 \Rightarrow E_1^2 < 0$.

Due livelli molto vicini (connessi dalla perturbazione, *i.e.*, l'elemento di matrice di V rispetto ad essi sia *apprezzabile*), invece, tendono a divaricarsi: la correzione porta a far *salire* quello ad energia maggiore e a far *abbassare* quello ad energia minore. Infatti il contributo ad E_n più significativo vien dato proprio da $E_{n_1}^0 - E_{n_2}^0$ molto prossimo a 0. Supponendo che $E_{n_1}^0 < E_{n_2}^0$, se cerchiamo la correzione $E_{n_1}^2$ (*i.e.*, $n = n_1, m = n_2$) otteniamo un valore negativo ($n = n_1, m = n_2$), mentre per $E_{n_2}^2$ (*i.e.*, $n = n_2, m = n_1$) si ha un valore positivo.

Osservazione. Vediamo che le correzioni all'ordine 2 per l'energia possono essere scritte anche come:

$$\begin{aligned} E_n^2 &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_n | V | \varphi_m \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \langle \varphi_m | V | \varphi_n \rangle = \\ &= \langle \varphi_n | V \left(\sum_{m \neq n} | \varphi_m \rangle \frac{\langle \varphi_m | V | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \right) = \langle \varphi_n | V | n^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (10.10)$$

La correzione all'energia all'ordine k si può così determinare ricorsivamente:

$$O(\lambda^k) : \quad E_n^k = \langle n^{(0)} | V | n_{(k-1)} \rangle = \langle \varphi_n | V | n^{(k-1)} \rangle \quad (10.11)$$

10.1.2 Autostati degeneri

Ci può essere però una degenerazione dei livelli energetici di H_0 : supponiamo ad esempio che all'energia E_n^0 corrispondano N autostati (degenerazione di ordine N). Vediamo quali sono le soluzioni delle 10.5.

Notazione. Scriveremo

- $|\varphi_i\rangle$ con $i \in \{1, \dots, N\}$ gli autostati di H_0 con energia E_n^0 ;
- $|\varphi_m\rangle$ (con m arbitrario) un generico autostato di H_0 .

L'autostato di H sarà

$$|n\rangle = \underbrace{\sum_{i=1}^N c_i^{(0)} |\varphi_i\rangle}_{|n^{(0)}\rangle} + \lambda \sum_m c_{nm}^{(1)} |\varphi_m\rangle + O(\lambda^2)$$

Sostituiamo questa espressione nella 10.5b e risolviamo per i coefficienti $c_i^{(0)}$ dopo aver proiettato sui $|\varphi_j\rangle$ (autostati con autovalore E_n^0)

$$\langle \varphi_i | V | n^{(0)} \rangle + \langle \varphi_i | (H_0 - E_n^0) | n^{(1)} \rangle = E_n^1 \langle \varphi_i | n^{(0)} \rangle$$

Osservazione. L'operatore $H_0 - E_n^0$ è autoaggiunto, poiché H_0 è autoaggiunto ed E_n^0 è reale, essendo un suo autovalore. Abbiamo cioè $\langle \varphi_i | (H_0 - E_n^0) = \langle (H_0 - E_n^0)^\dagger \varphi_i | = \langle (H_0 - E_n^0) \varphi_i | = 0$; il secondo termine a primo membro risulta quindi nullo.

Quindi

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N c_i^{(0)} \underbrace{\langle \varphi_j | V | \varphi_i \rangle}_{V_{ji}} &= E_n^1 \sum_{i=1}^N c_i^{(0)} \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = \\ &= E_n^1 c_j^{(0)} \end{aligned}$$

Abbiamo così ottenuto un sistema di N equazioni in N incognite; esso corrisponde ad un'equazione agli autovalori in \mathbb{C}^N :

$$V \mathbf{c}^{(0)} = E_n^1 \mathbf{c}^{(0)} \quad (10.12)$$

i.e., le correzioni all'ordine 1 per i livelli energetici sono gli autovalori di V , definita come la matrice dell'operatore V ristretto all'autospazio relativo ad E_n^0 (di dimensione N).

Osservazione. Risolvendo l'equazione agli autovalori 10.12 si trovano in una sola volta:

- le correzioni all'energia al primo ordine E_n^1 ;
- i giusti coefficienti $c_i^{(0)}$ per lo stato $|n^{(0)}\rangle$ sulla base dei $|\varphi_i\rangle$.

Inoltre si vede che le correzioni al prim'ordine dell'energia non dipendono dagli autostati associati ad energie diverse da $E_n^{(0)}$. Questi entrano soltanto nelle correzioni di ordine superiore.

Per le correzioni agli ordini superiori si utilizzano ancora le relazioni 10.11, tranne che nelle sommatorie dobbiamo trascurare *tutti* i contributi degli autostati di H_0 degeneri con autovalore $E_n^{(0)}$.

Le correzioni fino al second'ordine risultano dalla diagonalizzazione della matrice che ha come ij -esima entrata

$$\lambda V_{ij} + \lambda^2 \sum_{m \notin \{i\}} \frac{V_{im} V_{mj}}{E_n^0 - E_m^0}$$

10.2 Metodo variazionale

Questo metodo, operativamente più difficile da applicare, consente di trovare, in una **famiglia** di funzioni, la soluzione dell'equazione agli autovalori per l'hamiltoniana.

Cominciamo con la seguente

Osservazione. Sia $|\psi\rangle$ un generico vettore *ket* (*i.e.*, non necessariamente normalizzato). Sia H l'operatore hamiltoniano. Definiamo la funzione

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Sviluppiamo $|\psi\rangle$ sulla base degli autostati dell'hamiltoniana

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad \text{con} \quad H |n\rangle = E_n |n\rangle$$

Facilmente si dimostra che se E_0 è l'energia dello stato fondamentale, allora

$$\langle H \rangle \geq E_0$$

e vale l'uguaglianza solo se $|\psi\rangle \propto |1\rangle$.

Ora possiamo costruire, in maniera più o meno arbitraria, una funzione (famiglia di funzioni) che dipenda da un parametro α (scriviamo ψ_α): la funzione $\langle H \rangle$ sarà funzione di α .

Per prima cosa vogliamo trovare l'energia dello stato fondamentale di un sistema quantistico. Dall'osservazione precedente si ha che al variare di α , il minimo della funzione $\langle H \rangle$ sarà sempre al più un limite superiore di E_0 ; tutt'al più sarà uguale ad E_0 se $\exists \bar{\alpha}$ per cui $|\psi_{\bar{\alpha}}\rangle = |0\rangle$.

Ma allora $\langle H \rangle$ minimo sarà la migliore approssimazione (per la famiglia di funzioni scelta) dell'energia dello stato fondamentale E_0 ; ψ_α che rende minima $\langle H \rangle$ sarà invece la migliore approssimazione dello stato fondamentale del sistema.

Esempio 10.1 (Oscillatore armonico monodimensionale). Prendiamo in esame il sistema avente hamiltoniana

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (10.13)$$

Applichiamo il metodo variazionale: scegliamo una famiglia di funzioni $\{\psi_\alpha\}$ aventi come unico *constraint* il fatto di essere in $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$ (la normalizzazione a 1 della funzione non è necessaria, data la definizione di $\langle H \rangle$). Le due famiglie che scegliamo saranno le seguenti:

$$\psi_\alpha = \frac{1}{x^2 + \alpha^2} \quad (10.14a)$$

$$\psi_\alpha = e^{-\alpha x^2} \quad (10.14b)$$

con $\alpha \in \mathbb{R}$. Per la 10.14a abbiamo

$$\begin{aligned} \langle H \rangle(\alpha) &= \frac{\int_{\mathbb{R}} dx \psi_\alpha^* H \psi_\alpha}{\int_{\mathbb{R}} dx |\psi_\alpha|^2} = \frac{\hbar^2}{4m\alpha^2} + \frac{\alpha^2 m \omega^2}{2} \\ \Rightarrow \quad \langle H \rangle_{\min} &= \frac{\hbar \omega}{\sqrt{2}} \quad \text{per} \quad \alpha = \pm \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \end{aligned}$$

Per la 10.14b, invece

$$\begin{aligned} \langle H \rangle(\alpha) &= \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} + \frac{m \omega^2}{8\alpha} \\ \Rightarrow \quad \langle H \rangle_{\min} &= \frac{\hbar \omega}{2} \quad \text{per} \quad \alpha = \frac{m \omega}{2 \hbar} \end{aligned}$$

Tra le due famiglie scegliamo quindi la seconda, poiché il valore minimo risulta inferiore che nel caso della prima famiglia.

Osservazione. Incidentalmente abbiamo trovato esattamente l'energia dello stato fondamentale: infatti

$$\psi = A e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \Rightarrow H|\psi\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|\psi\rangle$$

Ora, in generale, supponiamo di aver trovato lo stato fondamentale $|0\rangle$, per cui

$$H|0\rangle = E_0|0\rangle$$

Ridefiniamo $|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n |n\rangle$, osservando che $\langle\psi|0\rangle = 0$, poiché la somma parte da 1 (cioè il primo termine è proporzionale al primo stato eccitato). Così si ha che $\langle H\rangle \geq E_1$, i.e., l'energia del primo stato eccitato è sempre minore di $\langle H\rangle$.

A questo punto quindi si può iterare il procedimento seguito fin qui, scegliendo per prima cosa delle famiglie di funzioni dipendenti da uno o più parametri e determinando i parametri per minimizzare il valore di $\langle H\rangle$. Si osservi che ad ogni passaggio si ha un *constraint* in più: la soluzione per un certo livello eccitato E_n (con $n \geq 1$) dev'essere ortogonale alle soluzioni per i livelli sottostanti. Ad esempio, per $n = 1$ dovremo scegliere $|\psi_\beta\rangle$ ortogonali a $|0\rangle$ (oltre ad essere \mathbb{L}^2).

Tornando all'esempio 10.1, se scegliamo $\{\psi_\alpha\}$ con

$$\psi_\alpha = x e^{-\alpha x^2}$$

e cerchiamo il minimo di $\langle H\rangle$, troviamo

$$\alpha = \dots \Rightarrow \langle H\rangle_{\min} = \langle H\rangle(\alpha) = \frac{3}{2} \hbar\omega$$

che è ancora l'energia giusta: è l'energia del primo livello eccitato per l'oscillatore armonico monodimensionale.

Dalla definizione osserviamo che $\langle H\rangle$ dipende dal ket $|\psi\rangle$ che si sceglie per calcolarlo. ψ dipenderà un numero indeterminato di parametri arbitrari $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r)$ che vengono fissati in modo da avere $\langle H\rangle(\alpha) = \langle H\rangle_{\min}$. In generale vale il seguente

Teorema 10.1. Sia $\langle H\rangle$ definita come sopra; se si verifica

$$\left. \frac{\delta \langle H\rangle}{\delta |\psi\rangle} \right|_{|\tilde{\psi}\rangle} = 0 \quad (10.15)$$

allora $|\tilde{\psi}\rangle$ è autostato di H .

Il teorema afferma la seguente cosa:

- scegliamo una famiglia $\{\psi_\alpha\}$ dipendente da un numero *infinito* di parametri α_j ;
- troviamo il set $\tilde{\alpha}$ di parametri tali che $\forall j$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_j} \langle H\rangle(\tilde{\alpha}) = 0$$

- se troviamo tutti i parametri per cui ciò valga, allora $|\psi_{\tilde{\alpha}}\rangle$ è autostato del sistema.

10.3 Esempi

10.3.1 Forze di Van der Waals

Atomi neutri a distanze R molto maggiori del raggio atomico sono soggetti ad un potenziale attrattivo è dell'ordine di R^{-6} .

Supponiamo che i due atomi abbiano un singolo elettrone: essi costituiscono due dipoli elettrici. Il potenziale classico di interazione tra due dipoli elettrici è, se l'asse z è quello passante per i nuclei dei due atomi e $\mathbf{d}_A = -e \mathbf{r}_A$ e $\mathbf{d}_B = -e \mathbf{r}_B$:

$$\begin{aligned} U &= \frac{\mathbf{d}_A \cdot \mathbf{d}_B}{R^3} - 3 \frac{(\mathbf{d}_A \cdot \mathbf{R})(\mathbf{d}_B \cdot \mathbf{R})}{R^5} = \\ &= \frac{e^2}{R^3} [\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B - 3(\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{e}_z)(\mathbf{r}_B \cdot \mathbf{e}_z)] = \frac{e^2}{R^3} (x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B) \end{aligned} \quad (10.16)$$

Gli elettroni dei due atomi si troveranno ciascuno nello stato fondamentale:

$$|\psi\rangle = |100, 100\rangle = |100\rangle \otimes |100\rangle = \psi_{100}(\mathbf{r}_A) \psi_{100}(\mathbf{r}_B) \quad (10.17)$$

Lo stato fondamentale è non degenero e possiamo applicare la teoria delle perturbazioni non degenero trattando U come termine di perturbazione.

La correzione all'energia al primo ordine è

$$\begin{aligned} \delta E^{(1)} &= \langle 100, 100 | U | 100, 100 \rangle = \\ &= \int d^3\mathbf{r}_A d^3\mathbf{r}_B \psi_{100}^*(\mathbf{r}_A) \psi_{100}^*(\mathbf{r}_B) \left(\frac{e^2}{R^3} [x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B] \right) \psi_{100}(\mathbf{r}_A) \psi_{100}(\mathbf{r}_B) = \\ &= 0 \end{aligned} \quad (10.18)$$

poiché $|100\rangle$ è lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno ed è a simmetria sferica

$$\langle 100, 100 | x_A x_B | 100, 100 \rangle = \langle 100 | x_A | 100 \rangle \langle 100 | x_B | 100 \rangle = 0 \quad (10.19)$$

Al secondo ordine invece, la correzione all'energia del sistema è

$$\begin{aligned} \delta E^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | U | m \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \\ &= \frac{e^4}{R^6} \sum_{\text{stati eccitati}} \frac{|\langle nlm, n'l'm' | (x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B) | 100, 100 \rangle|^2}{2E_1 - E_{nl} - E_{n'l'}} = \\ &= \frac{e^4}{R^6} \sum_{\text{stati eccitati}} \frac{|\langle nlm, n'l'm' | (x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B) | 100, 100 \rangle|^2}{E_0 \left(-2 + \frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right)} \end{aligned}$$

La sommatoria dà un risultato certamente negativo, pertanto vale quanto affermato: l'energia, per distanze interatomiche *molto grandi*, ha una correzione

$$\delta E = -\frac{c}{R^6} + O(R^{-9}) \quad (10.20)$$

con $c > 0$.

10.3.2 Struttura fine dell'atomo d'idrogeno

Con correzioni *relativistiche* viste in § 8.3 l'hamiltoniana dell'atomo d'idrogeno è

$$H = H_0 - \frac{p^4}{8m_e^3c^2} + \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2} \Delta V(r) \quad (10.21)$$

dove H_0 è l'hamiltoniana diagonalizzata in § 8.2.

Confrontiamo i termini correttivi con il potenziale coulombiano $e^2/r = q_e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ o con il termine cinetico dell'hamiltoniana imperturbata $p^2/(2m)$. L'ordine di grandezza della velocità dell'elettrone si può ricavare classicamente dalla quantizzazione del momento angolare in approssimazione di orbite circolari. Nello stato fondamentale

$$\begin{cases} L = mvr_n|_{n=1} = \hbar \\ r_1 \sim a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \end{cases} \Rightarrow v = \frac{\hbar}{m_e a_0} = \frac{e^2}{\hbar} \quad (10.22)$$

Il rapporto tra la velocità dell'elettrone e c è detta **costante di struttura fine** ed è

$$\frac{v}{c} \simeq \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \alpha \simeq \frac{1}{137} \quad (10.23)$$

(i) Termine non relativistico:

$$\frac{p^4/(8m_e^2c^2)}{p^2/(2m)} \simeq \frac{p^2}{m_e^2c^2} = \left(\frac{v}{c}\right)^2 = \alpha^2 \sim 10^{-4} \quad (10.24a)$$

(ii) Interazione spin-orbita ($\mathbf{L} \sim \hbar \sim \mathbf{S}$):

$$\frac{H_{so}}{e^2/r} \simeq \frac{e^2 \hbar^2 / (2m_e^2 c^2 a_0^3)}{e^2 / a_0} \simeq \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2 \sim 10^{-4} \quad (10.24b)$$

(iii) Termine di Darwin: per questo è necessario valutare il suo valore medio.

$$\begin{aligned} \Delta V(r) &= -e^2 \Delta \left(\frac{1}{r}\right) = 4\pi e^2 \delta(\mathbf{x}) \\ \Rightarrow \frac{\hbar^2 e^2 \langle \delta(\mathbf{x}) \rangle / (8m_e^2 c^2)}{e^2/r} &\simeq \frac{\hbar^2 r}{m_e^2 c^2} |\psi(0)|^2 \simeq \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 a_0^2} = \alpha^2 \sim 10^{-4} \end{aligned} \quad (10.24c)$$

La degenerazione dei livelli energetici dell'atomo di idrogeno è, per $2n^2$. Vediamo che i termini aggiuntivi rompono parzialmente la degenerazione.

Gli autostati trovati in § 8.2 diagonalizzano simultaneamente H_0 , \mathbf{L}^2 , L_z , \mathbf{S}^2 , S_z , pertanto l'autostato è determinato dai cinque numeri quantici n, l, m, s, m_s . L'hamiltoniana imperturbata commuta con i momenti angolari e gli spin: $[L_i, H_0] = 0 = [S_i, H_0]$. Con l'aggiunta della perturbazione, invece $[L_i, H] \neq 0 \neq [S_i, H]$, poiché in H si aggiunge il termine $\propto \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ ad H_0 , pertanto gli autostati $|n, l, s, m, m_s\rangle$

non diagonalizzano l'hamiltoniana completa. I moduli quadri di \mathbf{L} e di \mathbf{S} , invece, commutano con il termine $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Il momento angolare **totale**

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (10.25)$$

è tale che $[J_i, \mathbf{L}^2] = 0 = [J_i, \mathbf{S}^2]$.

Osservazione. Si ricorda che il momento angolare totale \mathbf{J} è tale che

$$\mathbf{J}^2 |j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m_j\rangle \quad (10.26)$$

in cui $|l-s| \leq j \leq l+s$, per il teorema 9.1.

Scrivendo

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (10.27)$$

si osserva quindi che $[J_i, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0$. Si può scegliere come sistema di osservabili compatibili quello costituito da H_0 , \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , \mathbf{J}^2 , J_z , quindi gli autostati dell'hamiltoniana imperturbata si riorganizzano in modo da avere

$$\psi_{nlsjm_j}(\mathbf{x}) \equiv |n, l, s, j, m_j\rangle \quad (10.28)$$

Osservazione. In un qualsiasi stato

$$\mathbf{S}^2 |n, l, s, j, m_j\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |n, l, s, j, m_j\rangle \quad (10.29)$$

Si trova che i nuovi livelli energetici dipendono, oltre che dal numero quantico principale n , anche dal momento angolare totale j :

$$E_{nj} = -\frac{E_0}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (10.30)$$

Dalla 10.30 e dalla figura si osserva che la degenerazione per l ed m_j rimane.

10.3.3 Effetto Stark

Se poniamo un atomo di idrogeno in un *debole* campo elettrico costante diretto, ad esempio, lungo l'asse z , l'hamiltoniana del sistema è

$$H = H_0 - qEz \quad (10.31)$$

dove con q si indica la carica dell'elettrone.

Trattiamo il problema con la teoria delle perturbazioni per determinare le correzioni all'energia per lo stato fondamentale ($n = 1$) e per il primo stato eccitato ($n = 2$); il parametro d'espansione sarà l'ampiezza E del campo elettrico.

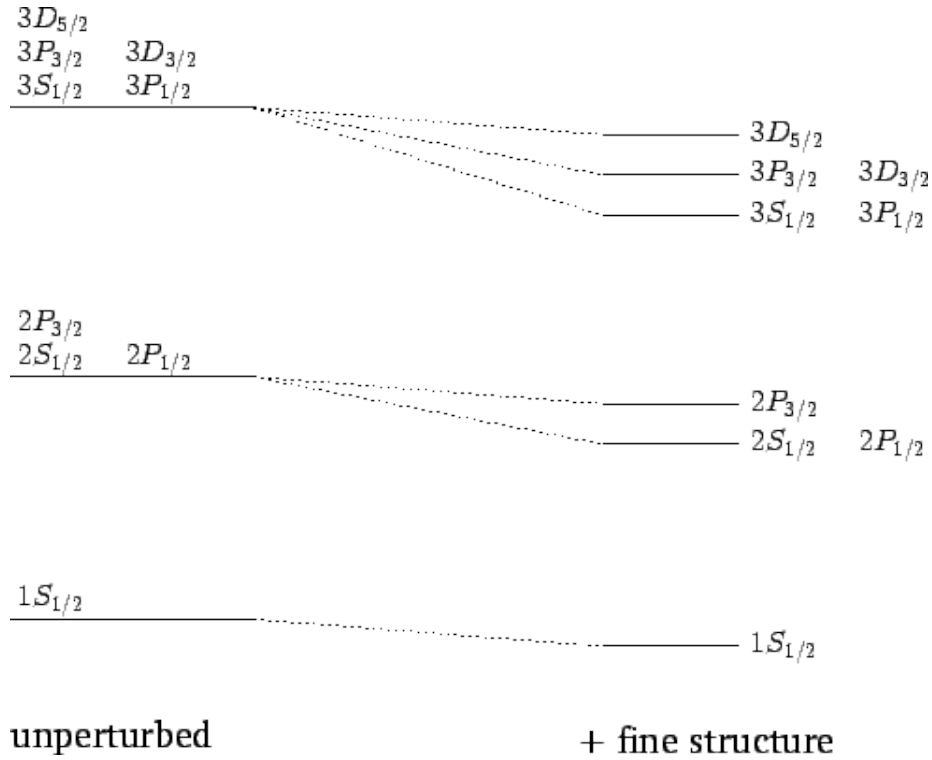


Figura 10.1: Schema dei livelli energetici per la struttura fine dell'atomo d'idrogeno: le lettere maiuscole S e P , indicano il valore del momento angolare l , mentre il pedice semintero indica il valore di j , legato al momento angolare totale.

Effetto Stark quadratico: $n = 1$

Lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è l'unico stato non degener¹ e pertanto, al primo ordine utilizziamo la 10.7b con $V = -qEz$:

$$\delta E_1^{(1)} = \langle \varphi_1 | (-qEz) | \varphi_1 \rangle = -qE \langle 100 | z | 100 \rangle = 0 \quad (10.32)$$

poiché lo stato $|100\rangle$ è a simmetria sferica.

Le correzioni saranno pertanto almeno del secondo ordine. Utilizziamo quindi la 10.8:

$$\delta E_1 \sim \delta E_1^{(2)} = q^2 E^2 \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} \frac{|\langle nlm | z | 100 \rangle|^2}{\left(\frac{1}{n^2} - 1\right) E_0} < 0 \quad (10.33)$$

Per lo stato fondamentale si ha una correzione all'energia **quadratica** nel campo elettrico.

Protone ed elettrone costituiscono un dipolo elettrico di momento $\mathbf{p} = q \mathbf{x}$, in cui

¹Se non teniamo conto del numero quantico m_s , i.e., dello spin dell'elettrone; altrimenti sarebbe doppiamente degenero.

\mathbf{x} è la posizione dell'elettrone rispetto al protone.

In assenza di forze esterne, lungo una qualsiasi direzione (e.g., l'asse z) la posizione media dell'elettrone rispetto al protone è 0: nel modello classico di Bohr l'elettrone ruota attorno al protone in moto circolare, pertanto la proiezione lungo l'asse z di tale moto sarà di tipo armonico, in cui l'elongazione è mediamente nulla. Una media nel tempo del momento di dipolo sarà quindi nulla.

Se si applica un campo elettrico esterno (e.g., lungo l'asse z), la proiezione del moto dell'elettrone lungo la direzione del campo elettrico non sarà più mediamente nulla e pertanto il momento di dipolo medio sarà diverso da 0.

Vediamo che anche dal punto di vista quantistico l'atomo di idrogeno, con un campo elettrico esterno costante costituisce un dipolo elettrico. Indichiamo con $|100\rangle$ e con $|100\rangle_{\text{pert}}$ gli autostati delle hamiltoniane rispettivamente senza e con la perturbazione. Senza campo elettrico esterno si ha, nello stato fondamentale, un momento di dipolo medio nullo:

$$\langle q\mathbf{x} \rangle = \langle 100 | q\mathbf{x} | 100 \rangle = 0 \quad (10.34)$$

L'aggiunta del campo elettrico esterno rompe la simmetria sferica dello stato fondamentale: dalla 10.7a

$$|100\rangle_{\text{pert}} \simeq |100\rangle - qE \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} |nlm\rangle \langle nlm | z | 100 \rangle + O(E^2) \quad (10.35)$$

$$\begin{aligned} \langle q\mathbf{x} \rangle_{\text{pert}} &= q \text{pert} \langle 100 | \mathbf{x} | 100 \rangle_{\text{pert}} \simeq \\ &\simeq -qE^2 \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} \frac{\langle nlm | z | 100 \rangle \langle 100 | \mathbf{x} | nlm \rangle}{\left(\frac{1}{n^2} - 1\right) E_0} = \\ &= -qE \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n10 | z | 100 \rangle \langle 100 | \mathbf{x} | n10 \rangle}{\left(\frac{1}{n^2} - 1\right) E_0} = \quad (\text{poichè } z \propto Y_{10}) \\ &= qz_0 \mathbf{e}_z \end{aligned}$$

Effetto Stark lineare: $n > 1$

Per gli stati eccitati dell'atomo di idrogeno con numero quantico principale $n > 1$ si ha una degenerazione di ordine n^2 . In particolare, il primo livello eccitato è quattro volte degenero. Per determinare le correzioni dell'energia si dovrà utilizzare la teoria delle perturbazioni degeneri. Siccome all'energia $E_2^{(0)}$ corrispondono 4 stati il problema consiste nella diagonalizzazione della matrice 4×4 avente entrate

$$\langle 2lm | (-qEz) | 2l'm' \rangle \sim \int d\Omega Y_{lm}^* Y_{10} Y_{l'm'} \quad (10.36)$$

Osservazione. Gli integrali in 10.36 sono diversi da 0 solo per pochi valori di l, l', m ed m' . I constraints da osservare perché integrali di questo tipo, più genericamente scritti come

$$\int d\Omega Y_{lm}^* Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} , \quad (10.37)$$

siano non nulli sono i seguenti

1. **Parità:** $\mathbf{x} \mapsto -\mathbf{x} \Leftrightarrow \mathbf{n} \mapsto -\mathbf{n}$; integrando sulla sfera unitaria è necessario, perché l'integrale non si annulli, che l'integranda sia pari. Per la 6.19 si ha che

$$(Y_{lm}^* Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2})(-\mathbf{n}) = (-1)^{l+l_1+l_2} (Y_{lm}^* Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2})(\mathbf{n})$$

e quindi, per la parità, si deve avere $l + l_1 + l_2$ pari.

Questa è la condizione di conservazione della parità.

2. **Parte in ϕ :** l'integrale sulla variabile ϕ è

$$\int_0^{2\pi} e^{i\phi(m+m_1+m_2)} = \begin{cases} 0 & \text{se } m \neq m_1 + m_2 \\ 2\pi & \text{se } m = m_1 + m_2 \end{cases}$$

quindi si vuole che $m = m_1 + m_2$.

Conservazione della proiezione del momento angolare lungo l'asse z .

3. **Identità generale:** gli integrali 10.37 sono un caso particolare del teorema di Wigner-Eckart², in cui vediamo che 10.37 è proporzionale al coefficiente di Clebsh-Gordan $\langle lm | l_1 m_1 l_2 m_2 \rangle$.

Condizione *equivalente* alla conservazione del (modulo del) momento angolare.

Nel nostro caso gli unici termini non nulli sono quelli con $l + l' = 1$ (parità) e con $m = m'$ (conservazione L_z). Poiché per $n = 2$, $l = 0, 1$, gli unici termini non nulli sono:

$$\alpha = \langle 210 | z | 200 \rangle \quad \text{e} \quad \alpha^* = \langle 200 | z | 210 \rangle = \alpha$$

(sicuramente l'integrale è reale). Quindi la matrice da diagonalizzare è la matrice con il blocco diagonale 2×2

$$\begin{pmatrix} 0 & -qE\alpha \\ -qE\alpha & 0 \end{pmatrix} \quad (10.38)$$

e le restanti entrate nulle.

Gli autovalori di tale matrice sono le correzioni all'energia al primo ordine per il

²Vedi Jun John Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, cap. 3.

primo livello eccitato dell'atomo di idrogeno. Autovalori ed autovettori relativi sono

Autovettori	$ 211\rangle$	$ 21-1\rangle$	$\frac{ 210\rangle + 200\rangle}{\sqrt{2}}$	$\frac{ 210\rangle - 200\rangle}{\sqrt{2}}$
$\delta E_2^{(1)}$	0	0	$+qE\alpha$	$-qE\alpha$

L'effetto Stark nel caso degenerare è, in prima approssimazione, **lineare** nel campo elettrico.

10.3.4 Effetto Zeeman associato alla struttura iperfine

Studiamo l'effetto di un campo magnetico sui livelli energetici dell'atomo di idrogeno nello stato fondamentale: non consideriamo, cioè, l'interazione tra campo magnetico e momento angolare orbitale, ma teniamo conto dell'interazione spin-spin. Se il campo magnetico è $\mathbf{B} = B \mathbf{e}_z$, si tratta di studiare l'hamiltoniana

$$H = \frac{A}{\hbar^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + \frac{\mu_1}{\hbar} S_z + \frac{\mu_2}{\hbar} I_z \quad (10.39)$$

in cui \mathbf{S} è lo spin dell'elettrone, \mathbf{I} è lo spin del nucleo: $s = 1/2 = i$.

$$\mu_1 = -\frac{q_e g_e B \hbar}{2m_e} = \frac{|q_e| B \hbar}{m_e}, \quad \mu_2 = -\frac{q_p g_p B \hbar}{2m_p} = -\frac{|q_e| B \hbar}{m_p} \quad (10.40)$$

ed essendo $m_p \gg m_e$, $\mu_2 \ll \mu_1$ e quindi il termine con I_z è trascurabile.

$$H \sim \frac{A}{\hbar^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + \frac{\mu_1}{\hbar} S_z + \frac{\mu_2}{\hbar} I_z \quad (10.41)$$

Distinguiamo i casi di campo magnetico debole e forte.

Campo magnetico debole

Se il campo magnetico è *molto debole* il termine più importante è quello dell'accoppiamento spin-spin. Possiamo quindi scegliere come base quella in cui $\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$ è diagonale (base del momento angolare totale $\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{I}$) e trattare il termine proporzionale ad S_z come una perturbazione. Scegliamo quindi

$$H_0 = \frac{A}{\hbar^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad \text{e} \quad V = \frac{\mu_1}{\hbar} S_z + \frac{\mu_2}{\hbar} I_z \quad (10.42)$$

Gli autovalori di H_0 sono

$$\begin{aligned} \langle H_0 \rangle_{|f,m\rangle} &= \frac{A}{\hbar^2} \langle f, m | \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} | f, m \rangle = \\ &= \frac{A}{2\hbar^2} \langle f, m | (\mathbf{F}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{I}^2) | f, m \rangle = \frac{A}{2\hbar^2} \hbar^2 \left[f(f-1) - \frac{3}{2} \right] = \\ &= \begin{cases} A/4 & \text{per } f = 1 \\ -3A/4 & \text{per } f = 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (10.43)$$

Per trovare le (ulteriori) correzioni dovute a V , dobbiamo diagonalizzare la matrice di V sulla base $|f, m\rangle$

$$\begin{aligned}
 V|1, 1\rangle &= \frac{\mu_1}{\hbar} \frac{\hbar}{2} |+, +\rangle + \frac{\mu_2}{\hbar} \frac{\hbar}{2} |+, +\rangle = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} |1, 1\rangle \\
 V|1, -1\rangle &= -\frac{\mu_1 + \mu_2}{2} |1, -1\rangle \\
 V|1, 0\rangle &= V \frac{|+, -\rangle + |-, +\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2} |0, 0\rangle \\
 V|0, 0\rangle &= V \frac{|+, -\rangle - |-, +\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2} |1, 0\rangle
 \end{aligned} \tag{10.44}$$

La matrice di H è diagonale nel sottospazio generato da $|1, 1\rangle$ e $|1, -1\rangle$: rimane da diagonalizzare il blocco sul sottospazio di $|1, 0\rangle$ e $|0, 0\rangle$. La matrice è la seguente:

$$\begin{pmatrix} \frac{A}{4} & \frac{\mu_1 - \mu_2}{2} \\ \frac{\mu_1 - \mu_2}{2} & -\frac{3A}{4} \end{pmatrix} \tag{10.45}$$

Le (correzioni alle) energie e gli autostati saranno quindi

Autovettori	$ 1, \pm 1\rangle$	Combinazioni di $ 1, 0\rangle$ e $ 0, 0\rangle$
$\delta E^{(1)}$	$\frac{A}{4} \pm \frac{\mu_1 + \mu_2}{2}$	$-\frac{A}{4} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4} + \frac{(\mu_1 - \mu_2)^2}{4}}$

Campo magnetico forte

Se il campo magnetico è *molto intenso*, l'effetto dell'interazione tra \mathbf{B} e gli spin risulta prevalente su quello dato dall'interazione spin-spin (trascurabile, in questo caso). Possiamo scegliere, questa volta

$$H_0 = \frac{\mu_1}{\hbar} S_z + \frac{\mu_2}{\hbar} I_z \quad \text{e} \quad V = \frac{A}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \tag{10.46}$$

H_0 è diagonale sulla base dei prodotti tensori degli spin di singola particella $|\pm, \pm\rangle$, con autovalori $(\pm\mu_1 \pm \mu_2)/2$.

10.4 Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo

10.4.1 Formulazione generale

Studiamo ora il caso di un'hamiltoniana data da

$$H(t) = H_0 + V(t) \tag{10.47}$$

dove possiamo supporre che $V(t) = 0$ per $t \leq 0$. Con notazione differente da quella usata per le perturbazioni indipendenti dal tempo indichiamo con $|n\rangle = |\varphi_n\rangle$ l'autostato dell'hamiltoniana imperturbata H_0 che supponiamo sia risolvibile esattamente:

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (10.48)$$

Supponiamo che lo stato del sistema a tempo $t = 0$ sia

$$|i\rangle = |\psi(0)\rangle = |n\rangle \quad (10.49)$$

(e così per tutti i tempi precedenti), *i.e.*, si trovi esattamente su un autostato dell'hamiltoniana H_0 che chiameremo $|i\rangle$.

Problema. Non avendo a che fare con un problema stazionario avremo che, generalmente, ad un tempo $t > 0$ più autostati di H_0 saranno popolati. Il nostro obiettivo sarà determinare la **probabilità di transizione** dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|n\rangle$, *i.e.*, la probabilità che, dato lo stato iniziale $|i\rangle$ (unico stato popolato a tempi $t < 0$), il sistema a tempo $t > 0$ (dopo l'accensione della perturbazione) sia uguale allo stato $|n\rangle$.

A tempo $t > 0$ possiamo pensare di scrivere

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle c_n(t) = \sum_n |n\rangle b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (10.50)$$

in cui, per soddisfare la 10.49, deve valere

$$c_n(0) = \delta_{ni} = b_n(0) \quad (10.51)$$

La probabilità di transizione sarà pertanto:

$$P_{ni}(t) = |\langle n | \psi(t) \rangle|^2 = |c_n(t)|^2 = |b_n(t)|^2 \quad (10.52)$$

Osservazione. Nella 10.50 sono state utilizzate due diverse rappresentazioni: quella di Schrödinger e quella di Dirac³. Le due rappresentazioni (la prima labellata da S e la seconda da D) soddisfano la seguente relazione:

$$|\psi(t)\rangle_S = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\psi(t)\rangle_D \quad (10.53)$$

Poichè $|n\rangle$ sono autostati di H_0 osserviamo, dalla 10.50, che

$$|\psi(t)\rangle_S = \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad \text{e} \quad |\psi(t)\rangle_D = \sum_n b_n(t) |n\rangle \quad (10.54)$$

Queste due rappresentazioni sono *equivalenti* per il presente problema: infatti la 10.52 per quanto riguarda la probabilità di transizione $P_{ni}(t)$, risolvere per c_n o per b_n dà gli stessi risultati, poichè questi differiscono per un termine di fase. Scegliamo di risolvere per $b_n(t)$.

³Vedi Jun John Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, § 5.5.

L'evoluzione temporale dello stato $|\psi(t)\rangle_S$ è data dall'equazione di Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_S = H(t) |\psi(t)\rangle_S \quad (10.55)$$

Qual è l'equazione per l'evoluzione temporale dello stato $|\psi(t)\rangle_D$?

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_D &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\psi(t)\rangle_S \right) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \left(-H_0 |\psi(t)\rangle_S + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_S \right) = \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\psi(t)\rangle_D \end{aligned}$$

Scrivendo

$$V_D = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \quad (10.56)$$

la rappresentazione dell'operatore *perturbazione* secondo Dirac, l'evoluzione temporale dello stato $|\psi(t)\rangle_D$ è data dall'equazione (simile a quella di Schrödinger)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_D = V_D |\psi(t)\rangle_D \quad (10.57)$$

Sostituendovi la seconda delle espressioni in 10.54 e quella per V_D e proiettando sull'autostato $|m\rangle$:

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{b}_m(t) &= \sum_n b_n(t) \langle m | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} | n \rangle = \\ &= \sum_n b_n(t) e^{i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t} \langle m | V(t) | n \rangle = \sum_n b_n(t) e^{i \omega_{mn} t} V_{mn}(t) \end{aligned} \quad (10.58)$$

dove si è posto

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} = -\omega_{nm} \quad (10.59)$$

In forma matriciale:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{b}_1 \\ \dot{b}_2 \\ \vdots \\ \dot{b}_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} e^{i\omega_{12}t} & V_{13} e^{i\omega_{13}t} & \cdots \\ V_{21} e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & V_{23} e^{i\omega_{23}t} & \cdots \\ \vdots & V_{32} e^{i\omega_{32}t} & V_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (10.60)$$

Tranne in casi particolari questo sistema di equazioni differenziali non è risolvibile esattamente: si cercano quindi soluzioni approssimate. Se definiamo l'operatore di evoluzione temporale come in 5.16 e sostituendovi la 10.47:

$$U(t, 0) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') dt' \right) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \cdot \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t V(t') dt' \right) \quad (10.61)$$

Volendo utilizzare la rappresentazione di Dirac, possiamo scrivere

$$|\psi(t)\rangle_D = U_D(t, 0) |\psi(0)\rangle_D \quad (10.62)$$

Se $U(t, 0)$ è l'operatore di evoluzione temporale per lo stato nella rappresentazione di Schrödinger si ottiene, dalla 10.53 e dalla 10.61

$$U_D(t, 0) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} U(t, 0) \quad (10.63)$$

i.e., l'espressione dell'operatore di evoluzione temporale per lo stato nella rappresentazione di Dirac. Dalla 10.55 si ha che

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_D(t, 0) = V_D U_D(t, 0) \quad \text{con} \quad U_D(t, 0)|_{t=0} = 1 \quad (10.64a)$$

$$\Leftrightarrow \quad U_D(t, 0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' V_D(t') U_D(t', 0) \quad (10.64b)$$

Possiamo ottenere soluzioni approssimate per iterazione

$$\begin{aligned} U_D(t, 0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' V_D(t') \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} dt'' V_D(t'') U_D(t'', 0) \right] = \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' V_D(t') + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' V_D(t') V_D(t'') + \dots \end{aligned} \quad (10.65)$$

La 10.50 si può quindi riscrivere come segue:

$$|\psi(t)\rangle_D = U_D(t, 0) |i\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | U_D(t, 0) | i \rangle \quad (10.66)$$

dove

$$b_n(t) = \langle n | U_D(t, 0) | i \rangle = \sum_k b_n^{(k)} \quad (10.67)$$

cioè scriviamo $b_n(t)$ in serie: l'apice k indica l'ordine di approssimazione della soluzione. Con 10.65 si possono trovare i coefficienti ad un qualsiasi ordine:

$$O(V^0): \quad b_n^{(0)} = \delta_{ni} \quad (\text{dalle ipotesi iniziali}) \quad (10.68a)$$

$$O(V^1): \quad b_n^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle n | V_D(t') | i \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') \quad (10.68b)$$

$$O(V^2): \quad b_n^{(2)} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} V_{nm}(t') \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{mi}t''} V_{mi}(t'') \quad (10.68c)$$

⋮

La probabilità di transizione sarà quindi, per $n \neq i$, in approssimazione al primo ordine in V :

$$P_{ni}(t) = |b_n(t)|^2 \simeq \left| b_n^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') \right|^2 \quad (10.69)$$

Ora supponiamo di avere inizialmente un generico stato, *i.e.*, una combinazione lineare di autostato dell'hamiltoniana imperturbata:

$$|\psi(0)\rangle = \sum_j a_j |j\rangle \quad (10.70)$$

La probabilità di trovarsi nello stato $|n\rangle$ al tempo t è in generale

$$\begin{aligned} P(|n\rangle; t) &= |b_n(t)|^2 = |\langle n | \psi(t) \rangle_D|^2 = \\ &= |\langle n | U_D(t, 0) | \psi(0) \rangle|^2 = \left| \sum_j a_j \langle n | U_D(t, 0) | j \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (10.71)$$

Pertanto, ancora con la 10.65, si possono trovare i coefficienti $b_n(t)$ (e quindi le probabilità) a qualsiasi ordine di approssimazione:

$$O(V^0): \quad b_n^{(0)} = a_n \quad (10.72a)$$

$$\begin{aligned} O(V^1): \quad b_n^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_j a_j \int_0^t dt' \langle n | V_D(t') | j \rangle = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_j a_j \int_0^t dt' e^{i\omega_{nj}t'} V_{nj}(t') \end{aligned} \quad (10.72b)$$

$$O(V^2): \quad b_n^{(2)} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_j a_j \sum_m \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} V_{nm}(t') \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{mj}t''} V_{mj}(t'') \quad (10.72c)$$

\vdots

Così la 10.69 si trasforma nella seguente:

$$P_n(t) = |b_n(t)|^2 \simeq \left| b_n^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \sum_j a_j \int_0^t dt' e^{i\omega_{nj}t'} V_{nj}(t') \right|^2 \quad (10.73)$$

i.e., la probabilità di trovare il sistema nell'autostato $|n\rangle$ diverso da ognuno di quelli che formano lo stato iniziale.

Osservazione. Se sostituiamo $b_n(t) = \sum_k b_n^{(k)}(t)$ nella 10.60 (o nella precedente) ed eguagliando i termini di uguale grado di approssimazione in V , si ottiene la seguente formula ricorsiva:

$$i\hbar \dot{b}_n^{(k)} = \sum_m e^{i\omega_{nm}} V_{nm} b_m^{(k-1)} \quad (10.74)$$

che in forma matriciale è la 10.60 in cui si sostituisce $\mathbf{b} \mapsto \mathbf{b}^{(k-1)}$ e $\dot{\mathbf{b}} \mapsto \dot{\mathbf{b}}^{(k)}$.

10.4.2 Perturbazioni periodiche

Cerchiamo la probabilità di transizione per perturbazioni periodiche, ovvero

$$V(t) = \frac{A}{2} e^{i\omega t} + \frac{A^\dagger}{2} e^{-i\omega t} \quad (10.75)$$

in cui A è un generico operatore e A^\dagger il suo aggiunto ⁴.

Nell'ipotesi che lo stato iniziale sia l'autostato $|i\rangle$ dell'hamiltoniana imperturbata, vogliamo determinare la probabilità di transizione al tempo t nell'autostato $|f\rangle$.

$$\begin{aligned} \langle f | V(t) | i \rangle &= V_{fi} = \frac{1}{2} \left(e^{i\omega t} \langle f | A | i \rangle + e^{-i\omega t} \langle f | A^\dagger | i \rangle \right) = \\ &= \frac{e^{i\omega t}}{2} A_{fi} + \frac{e^{-i\omega t}}{2} A_{fi}^\dagger = \frac{e^{i\omega t}}{2} A_{fi} + \frac{e^{-i\omega t}}{2} A_{if}^* \end{aligned} \quad (10.76)$$

Al primo ordine la probabilità di transizione è data dalla 10.69:

$$P_{fi}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| A_{fi} \frac{e^{i(\omega + \omega_{fi})t} - 1}{2i(\omega + \omega_{fi})} + A_{fi}^\dagger \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{2i(\omega_{fi} - \omega)} \right|^2 \quad (10.77)$$

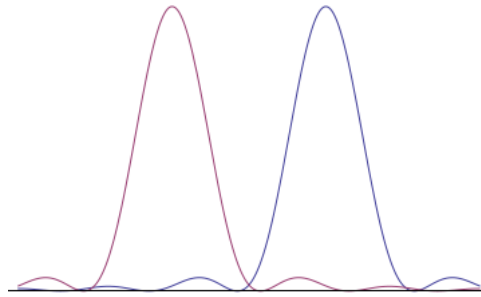
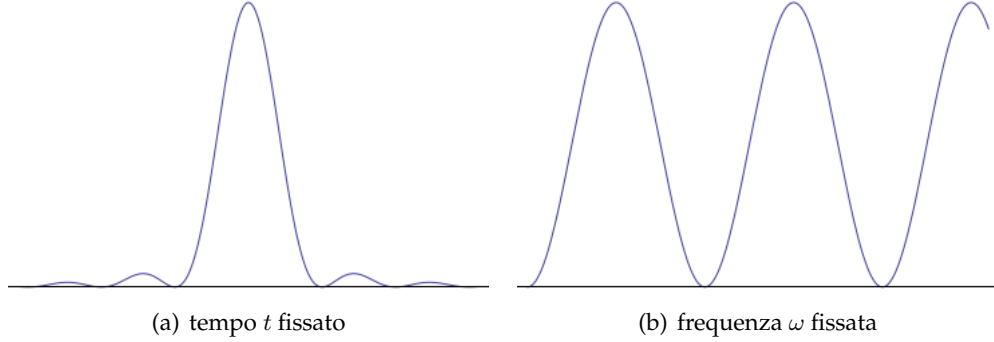
Si osserva che per $\omega \sim \pm \omega_{fi}$ un termine è significativamente più grande dell'altro. Supponiamo ad esempio $\omega \sim \omega_{fi}$: il primo termine è trascurabile e quindi

$$P_{fi}(t) \simeq \frac{1}{\hbar^2} \left| A_{fi}^\dagger \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{2i(\omega_{fi} - \omega)} \right|^2 = \frac{|A_{if}|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2 \left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t \right)}{\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2} \right)^2} \quad (10.78)$$

Nel grafico a t fissato, il picco è centrato attorno al valore ω_{fi} , **frequenza di risonanza**. L'altezza massima, *i.e.*, la probabilità in condizione di risonanza, e la *larghezza* della curva (scegliamo la distanza tra i due zeri della funzione in prossimità del picco) sono, rispettivamente

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_{fi}} P_{fi}(t)|_t = \frac{|A_{if}|^2}{4\hbar^2} t^2 \quad \text{e} \quad \Delta\omega \simeq \frac{4\pi}{t} \quad (10.79)$$

⁴È incluso il caso di perturbazione costante: $\omega = 0 \Rightarrow V(t) = \tilde{A} = (A + A^\dagger)/2 = V$.

Figura 10.2: Grafici della funzione $P_{fi}(t; \omega)$ aFigura 10.3: Grafici di $P_{fi}(t; \omega)$ nelle due approssimazioni $\omega \sim \pm \omega_{fi}$

Le approssimazioni fatte non valgono per tutti i tempi: la *vera* probabilità di transizione è data dalla 10.77. Per poter trascurare uno dei due termini in modulo quadro, oltre all'approssimazione $\omega \sim \omega_{fi}$ deve valere anche

$$\frac{4\pi}{t} \ll 2\omega_{fi} \sim 2\omega \quad \Rightarrow \quad t \gg \frac{2\pi}{\omega} = T \quad (10.80)$$

i.e., le probabilità ottenute nei limiti $\omega \sim \pm \omega_{fi}$ devono avere un overlap nullo o trascurabile, quindi la distanza tra i picchi delle curve (nelle due approssimazioni) dev'essere molto maggiore della loro larghezza, da cui segue che il tempo t dopo il quale vale la 10.78 dev'essere molto maggiore del periodo della radiazione incidente.

Altra condizione viene dal fatto che la probabilità a tempo fissato ha un picco che tende a ∞ per $t \rightarrow \infty$.

$$\frac{|A_{if}|^2}{4\hbar^2} t^2 \ll 1 \quad \Rightarrow \quad t \ll \frac{\hbar}{|A_{if}|^2} \quad (10.81)$$

Questa condizione sottolinea che la teoria delle perturbazioni (approssimazione al primo ordine) è tanto più valida (ossia possiamo *guardare* il sistema dopo un tempo t tanto più grande) quanto più la perturbazione è piccola.

Principio di indeterminazione

Dalla larghezza del picco nel grafico a tempo fissato può essere letta come una formulazione alternativa del principio di indeterminazione di Heisenberg, infatti

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \simeq \frac{4\pi}{\Delta t} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta E \Delta t \simeq \hbar} \quad (10.82)$$

Questo significa che dopo un tempo *infinito* la transizione avviene *solo* con $\omega = \omega_{fi}$. Al contrario, per tempi molto brevi, la transizione è possibile per un *vasto* range di frequenze ω .

Nonostante in forma sia simile a

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

la 10.82 non è altrettanto significativa, perché il tempo non è un'osservabile fisica, ma un parametro (almeno nella teoria non relativistica).

10.4.3 Regola d'oro di Fermi

La teoria delle perturbazioni si può applicare anche a casi di transizioni discreto-continuo (e.g., ionizzazione di un atomo -l'elettrone nello stato legato viene espulso dalla buca di potenziale-) o continuo-continuo (e.g., scattering).

In entrambi i casi (stato finale è nello spettro continuo) si ha a che fare con una *densità di probabilità*: la probabilità di trovare il sistema in uno stato tra $|f\rangle$ ed $|f + df\rangle$ è

$$P_{if}(t) df = |\langle f | \psi(t) \rangle|^2 df \quad (10.83)$$

Nel caso di transizioni tra stati discreti si aveva la 10.52, che dev'essere ora generalizzata:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad \mapsto \quad \int dE |f\rangle b_f(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (10.84)$$

$$\text{con } b_n^{(k)}(t) \mapsto b_f^{(k)}(t)$$

Per la probabilità di transizione dallo stato $|i\rangle$ (ad energia $E_i = \hbar\omega_i$) allo stato $|f\rangle$ di energia E_n (nel discreto)/ $E \simeq E_f$ (nel continuo):

$$|b_n(t)|^2 \mapsto |b_f(t)|^2 \quad (10.85)$$

Definiamo

$$df = \rho(E, \beta) dE d\beta \quad (10.86)$$

in cui $\rho(E, \beta)$ è detta **densità di stati**, i.e., il # di stati esistenti con energia tra E ed $E + dE$ e con un set di *parametri* di valore compreso tra β_j e $\beta_j + d\beta_j$.

Poiché potremmo avere a che fare con stati nello spettro continuo, la probabilità di transizione cercata sarà, più genericamente:

la probabilità che dallo stato $|i\rangle$ ad energia E_i (e ulteriori parametri β_i) si passi, al tempo t , in uno stato (chiamiamolo $|f\rangle$) appartenente ad un insieme di stati caratterizzati da energie comprese in un ristretto intervallo attorno ad E_f (e analogamente con parametri in un intorno di β_f).

Quel che bisogna fare quindi è eseguire un'integrazione in df , *i.e.*, sulle energie e sui parametri degli stati finali (pesate da ρ). Ora, supponiamo

$$V(t) = W e^{-i\omega t} \quad (10.87)$$

con W costante: allora, in approssimazione al primo ordine per $b_f(t)$, troviamo la 10.78 in cui sostituiamo $A^\dagger \mapsto 2W$:

$$P_{fi} = |b_f(t)|^2 \simeq |b_f^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t\right)}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2} |\langle f | W | i \rangle|^2 \quad (10.88)$$

Osservazione. Per tempi molto grandi la funzione $P_{fi}(t)$ al variare della frequenza della radiazione è proporzionale ad una delta function sul valore ω_{fi} :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(xt)}{x^2} = \pi t \delta(x) \quad (10.89)$$

Infatti

$$\begin{aligned} \int dx f(x) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(xt)}{x^2} &= \int \frac{dy}{t} f\left(\frac{y}{t}\right) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} t^2 = \\ &= t f(0) \int dy \frac{\sin^2 y}{y^2} = \pi t f(0) \end{aligned} \quad (10.90)$$

Da qui segue che

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} P_{if} df &= \frac{2}{\hbar^2} |\langle f | W | i \rangle|^2 \pi \delta(\omega_{fi} - \omega) t df = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | W | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) t df \end{aligned} \quad (10.91)$$

dove si è utilizzato il fatto che

$$\delta(a f(x)) = \frac{\delta(f(x))}{|a|} \quad (10.92)$$

La probabilità di transizione nell'unità di tempo è quindi

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | W | i \rangle|^2 \delta(E_f - (E_i + \hbar\omega)) df \quad (10.93)$$

nota come **regola d'oro di Fermi**. Dovendo integrare in df per trovare la probabilità di transizione in un *intervallo* Δ del continuo, spesso si fa la seguente ridefinizione della w_{fi} :

$$\begin{aligned} w_{fi} \mapsto dw_{fi} &= d\beta_f \cdot \int_{\Delta} w_{fi} \rho(E, \beta) dE = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E_f = E_i + \hbar\omega, \beta_f | W | E_i, \beta_i \rangle|^2 \rho(E_f = E_i + \hbar\omega, \beta_f) d\beta_f \end{aligned} \quad (10.94)$$

Più semplicemente, se non ci interessiamo delle quantità diverse dall'energia

$$dw_{fi} \mapsto w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E_i + \hbar\omega | W | E_i \rangle|^2 \rho(E_i + \hbar\omega) \quad (10.95)$$

10.5 Stati metastabili

Ci sono sistemi che ammettono stati che hanno un **tempo di vita** limitato, *i.e.*, nel tempo aumenta la probabilità per quello stato di decadere in un altro stato: questi stati sono detti **metastabili**. Esempi sono i decadimenti dei nuclei: una particella riesce, per effetto tunnel, ad uscire dalla buca di potenziale e finire in uno stato nel continuo.

Cos'è il tempo di vita di uno stato metastabile? Come lo possiamo stimare?

Uno stato metastabile si può pensare come lo stato legato di un'hamiltoniana H_0 alla quale, ad un certo istante, si aggiunge una perturbazione V . Si può immaginare, ad esempio, una buca con pareti infinite: la perturbazione ha l'effetto di abbassare le pareti della buca e permettere così l'effetto tunnel.

Supponiamo che la perturbazione sia costante nel tempo. Possiamo provare a scrivere la probabilità di transizione dallo stato iniziale $|i\rangle$ allo stato finale $|\alpha\rangle$ e la probabilità di rimanere nello stato $|i\rangle$ utilizzando la regola d'oro di Fermi (teoria delle perturbazioni al primo ordine)

$$P_{i\alpha} = \int dw_{i\alpha} = \int \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \alpha | V | i \rangle|^2 \delta(E_\alpha - E_i) d\alpha = \Gamma \quad (10.96)$$

$$P_{ii} = 1 - \Gamma t \sim e^{-\Gamma t} \quad \text{per } \Gamma t \ll 1 \quad (10.97)$$

Per ottenere veramente $P_{ii} = e^{-\Gamma t}$ non è sufficiente andare agli ordini successivi della teoria delle perturbazioni: bisogna migliorare in qualche modo la teoria.

Ora supporremo che la perturbazione non leghi gli stati $|i\rangle$ e $|\alpha\rangle$ a sè stessi ma li leghi l'uno all'altro:

$$\langle i | V | i \rangle = \langle \alpha | V | \alpha \rangle = 0 \neq \langle i | V | \alpha \rangle \quad (10.98)$$

Quindi applichiamo le relazioni precedenti (quelle esatte) per trovare quali siano $b_i(t)$ e $b_\alpha(t)$:

$$\begin{cases} i\hbar \dot{b}_i(t) = \int d\alpha \langle i | V | \alpha \rangle e^{i\omega_{i\alpha}t} b_\alpha(t) \\ i\hbar \dot{b}_\alpha(t) = \langle \alpha | V | i \rangle e^{i\omega_{\alpha i}t} b_i(t) \end{cases} \quad (10.99)$$

Il sistema è risolvibile, almeno formalmente, e dà

$$\begin{aligned} b_\alpha(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \alpha | V | i \rangle e^{i\omega_{\alpha i}t'} b_i(t') \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow \quad &\boxed{\dot{b}_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int d\alpha |\langle i | V | \alpha \rangle|^2 \int_0^t dt' b_i(t') e^{i\omega_{i\alpha}(t-t')}} \end{aligned} \quad (10.100)$$

Quest'ultima è l'equazione da risolvere per trovare la probabilità al tempo t di avere il sistema nello stato iniziale.

Integriamo prima sugli stati finali, *i.e.*, in α . Anche l'esponenziale dipende da α (implicitamente, poichè contiene $\omega_{i\alpha} = (E_i - E_\alpha)/\hbar$): possiamo fare qualche approssimazione?

Quando $t \gg 1$ e t' fissato l'esponenziale oscilla molto. Supponiamo quindi, perché l'integrale in α non sia nullo, che $t \sim t'$. Allora posso sostituire $b_i(t') \sim b_i(t)$ (che esce così dall'integrale sul tempo:

$$\dot{b}_i(t) = -b_i(t) \Delta \quad \text{con} \quad \Delta = \frac{1}{\hbar^2} \int d\alpha |\langle i | V | \alpha \rangle|^2 \int_0^t dt' e^{i\omega_{i\alpha}(t-t')} \quad (10.101)$$

Ora, mandando t all'infinito⁵ l'equazione differenziale si risolve con (essendo $b_i(0) = 1$)

$$b_i(t) = e^{-\Delta t} \quad (10.102)$$

poiché Δ non dipende da t .

Bisogna quindi calcolare Δ nel limite di $t \rightarrow \infty$.

$$\Delta \rightarrow \frac{1}{\hbar^2} \int d\alpha |\langle i | V | \alpha \rangle|^2 \int_0^\infty d\tau e^{i\omega_{i\alpha}\tau} \quad (10.103)$$

Ora, noi sappiamo che, per definizione di Delta di Dirac

$$\int_{-\infty}^\infty e^{i\omega\tau} d\tau = 2\pi \delta(\omega) \quad \Rightarrow \quad \int d\omega f(\omega) \delta(\omega) = f(0) \quad (10.104)$$

Δ è l'integrale di una certa funzione per la seguente distribuzione:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{i\omega_{i\alpha}\tau} d\tau &= \frac{i}{\omega_{i\alpha}} = \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{i}{\omega_{i\alpha} + i\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int e^{-i(\omega_{i\alpha} + i\varepsilon)\tau} d\tau \end{aligned} \quad (10.105)$$

⁵Perché dovremmo?!

Si aggiunge un termine immaginario al denominatore in modo da avere un polo che non stia sull'asse reale.

Prendiamo una generica funzione *di test* f e vediamo come possiamo esprimere la distribuzione 10.105 in termini di distribuzioni note:

$$\begin{aligned} \int \frac{f(\omega)}{\omega + i0} d\omega &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \frac{f(\omega)}{\omega + i\varepsilon} d\omega \\ &= \dots = \\ &= -i\pi f(0) + \left(\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{f(\omega)}{\omega} \right)_{\text{parte principale}} \end{aligned} \quad (10.106)$$

Cioè possiamo scrivere

$$\frac{i}{\omega + i0} = P\left(\frac{1}{\omega}\right) - i\pi \delta(\omega) \quad (10.107)$$

In definitiva quindi

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{i}{\hbar^2} \int d\alpha \frac{|\langle i | V | \alpha \rangle|^2}{\omega_{i\alpha} + i0} = \\ &= \frac{i}{\hbar^2} P\left(\int d\alpha \frac{|\langle i | V | \alpha \rangle|^2}{\omega_{i\alpha}}\right) + \frac{\pi}{\hbar} d\alpha |\langle i | V | \alpha \rangle|^2 \delta(\omega_{i\alpha}) = \\ &= i \frac{\delta E}{\hbar} + \frac{\Gamma}{2} \end{aligned} \quad (10.108)$$

Si può ora scrivere la probabilità di rimanere nello stato $|i\rangle$ al tempo t ⁶:

$$\begin{aligned} P_{ii}(t) &= |b_i(t)|^2 = \left| \exp\left(-\frac{\Gamma}{2}t - i\frac{\delta E}{\hbar}t\right) \right|^2 = \\ &= \left| e^{-\frac{\Gamma}{2}t} \right|^2 = e^{-\Gamma t} \end{aligned} \quad (10.109)$$

Il **tempo di vita media** dello stato metastabile è dato da

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\tau = \frac{\hbar}{2\pi} \left(\int d\alpha |\langle i | V | \alpha \rangle|^2 \delta(\omega_{i\alpha}) \right)^{-1}} \quad (10.110)$$

Lo stato al tempo t può essere espresso in entrambe le forme 10.50: risolviamo per $c_i(t)$.

$$c_i(t) = b_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} = e^{-\frac{\Gamma}{2}t - \frac{i}{\hbar} (E_i + \delta E)t} = e^{-\frac{i}{\hbar} E_i^f t} \quad (10.111)$$

con E_i^f energia (*finale*) al tempo t . Osserviamo che l'energia acquista un termine complesso:

$$E_i^f = E_i + \delta E - i\hbar \frac{\Gamma}{2} \quad (10.112)$$

⁶Il tempo era andato all'infinito.. mah!

Ora che si ha risolto per b_i possiamo risolvere per b_α :

$$\begin{aligned}
 \dot{b}_\alpha(t) &= \frac{i}{\hbar} \langle \alpha | V | i \rangle e^{i\omega_{\alpha i} t} b_i(t) \\
 \Rightarrow \quad b_\alpha(t) &= \frac{i}{\hbar} \langle i | V | \alpha \rangle \frac{e^{i(\omega_{\alpha i} - \delta E/\hbar)t - \Gamma t/2} - 1}{i\omega_{\alpha i} - i\delta E/\hbar - \Gamma/2} \rightarrow \\
 &\rightarrow -\frac{\langle \alpha | V | i \rangle}{E_\alpha - E_i - \delta E + i\hbar\Gamma/2}
 \end{aligned} \tag{10.113}$$

Quindi la probabilità di transizione allo stato $|\alpha\rangle$ al tempo $t \rightarrow \infty$ è

$$P_{\alpha i} = |b_\alpha|^2 = \frac{|\langle \alpha | V | i \rangle|^2}{(E_\alpha - E_i - \delta E)^2 + \hbar^2\Gamma^2/4} \tag{10.114}$$

Tale distribuzione di probabilità è la **Lorentziana**: la curva che si ottiene nel grafico di $P_{\alpha i}$ in funzione di E_α ha un massimo vicino ad $E_i + \delta E$ e una larghezza a mezza altezza di circa $\hbar\Gamma$.

11

Oscillatore armonico

Studiamo il caso di una particella di massa m sottoposta a potenziale

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad (11.1)$$

Si tratta di un'oscillatore armonico monodimensionale.

Classicamente l'equazione del moto è

$$m\ddot{x} = -\frac{d}{dx}V(x) = -m\omega^2 x \Rightarrow x(t) = x_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (11.2)$$

Le energie (costanti del moto) ammesse sono:

$$E = \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 = \frac{m\omega^2 x_0^2}{2} = E_{cl} \quad (11.3)$$

Osservazione. In meccanica classica ogni energia $E > 0$ è fisicamente ammissibile per l'oscillatore armonico

Una descrizione **semi-classica** è la versione di Bohr-Sommerfeld, basata su

$$\oint dq p_q = 2\pi n \hbar$$

L'integrale sull'orbita diventa un integrale sul periodo di oscillazione $T = 2\pi/\omega$:

$$\begin{aligned} \oint &= \int_0^T, \quad dq = \dot{x} dt, \quad p_q = p_x = m\dot{x} \\ 2\pi n \hbar &= \int_0^{2\pi/\omega} dt m\dot{x}^2 = m x_0^2 \omega^2 \int_0^{2\pi/\omega} dt \sin^2(\omega t + \phi) = m x_0^2 \omega \pi = \frac{\pi}{\omega} 2E_{cl} \\ E &= \frac{\omega}{2\pi} \oint dq p_q = n \omega \hbar \end{aligned} \quad (11.4)$$

Osservazione. Le energie sono quantizzate: questo risultato si rivela giusto anche per la meccanica quantistica nel limite di $n \gg 1$.

11.1 Oscillatore armonico quantistico

In meccanica quantistica dobbiamo risolvere l'equazione di Schrödinger con il potenziale 11.1:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi'' + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \varphi = E \varphi \quad (11.5)$$

Osservazione. $V(x) \geq 0$ per ogni x ; livelli $E < 0$ non sono ammessi, mentre per $E > 0$ il moto classico è limitato: lo spettro dell'operatore hamiltoniano $H = -\hbar^2/2m + m\omega^2 x^2/2$ sarà costituito dal solo spettro discreto.

11.1.1 Risoluzione algebrica

L'equazione 11.5 può essere risolta per serie di potenze.

Proviamo a risolverla non analiticamente, ma algebricamente, costruendo degli operatori *ad hoc*.

Ridefiniamo innanzitutto gli operatori x, p, H in modo che siano adimensionali

$$X = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad P = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} p, \quad \mathbb{H} = \frac{1}{\hbar\omega} H \quad (11.6)$$

Osservazione. $[X, P] = [x, p]/\hbar = i$

È comodo introdurre (similmente al caso dei momenti angolari) gli operatori di **innalzamento** e **abbassamento** (detti anche di **creazione** e **distruzione**):

$$a^\dagger = \frac{X - iP}{\sqrt{2}}, \quad a = \frac{X + iP}{\sqrt{2}} \quad (11.7)$$

Osserviamo che i due operatori non sono autoaggiunti, ma sono l'uno l'aggiunto dell'altro. In più essi soddisfano la seguente proprietà (per la commutazione):

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2} [X + iP, X - iP] = \frac{1}{2} (-i[X, P] + i[P, X]) = 1 \quad (11.8)$$

Definiamo ora l'operatore **numero**:

$$N = a^\dagger a = \frac{X^2 + P^2 - 1}{2} \quad (11.9)$$

Osservazione. Vediamo che l'hamiltoniana ridefinita come in 11.6 si può scrivere in termini dell'operatore numero: infatti

$$\mathbb{H} = \frac{1}{\hbar\omega} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) = \frac{P^2 + X^2}{2} \Rightarrow \boxed{\mathbb{H} = N + \frac{1}{2}} \quad (11.10)$$

L'operatore N è anch'esso hermitiano:

$$N^\dagger = (a^\dagger a)^\dagger = a^\dagger a = N$$

Per trovare gli autovalori di \mathbb{H} (e quindi di H) basta trovare gli autovalori di N . Sfrutteremo queste regole di commutazione:

$$\begin{aligned} \bullet \quad [N, a] &= [a^\dagger a, a] = [a^\dagger, a] a + a^\dagger [a, a] = -a \\ \bullet \quad [N, a^\dagger] &= [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger [a, a^\dagger] + [a^\dagger, a^\dagger] a = a^\dagger \end{aligned} \quad (11.11)$$

Quindi cerchiamo ν e $|\nu\rangle$ che soddisfino

$$N|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle$$

Lemma 11.1. $a^\dagger|\nu\rangle$ è autovettore di N con autovalore $(\nu + 1)$; $a|\nu\rangle$ è autovettore di N con autovalore $(\nu - 1)$.

Dimostrazione. Basta sfruttare le regole di commutazione 11.11. □

Quali sono i valori di ν ammessi? Dal fatto che

$$0 \leq \|a|\nu\rangle\|^2 = \langle \nu | a^\dagger a | \nu \rangle = \nu \langle \nu | \nu \rangle = \nu$$

segue

$$\nu \geq 0 \quad \text{e} \quad a|\nu\rangle = 0 \Leftrightarrow \nu = 0$$

Supponiamo allora di aver trovato un autostato di N , $|\nu\rangle$: $a^k|\nu\rangle$ dovrà *sempre* dare autovettori di N con autovalori *non-negativi*. Questo è possibile solo se $\nu \in \mathbb{N}$, cioè gli autovalori di N sono i numeri naturali.

Operatore	Autovalori
N	ν
\mathbb{H}	$\nu + \frac{1}{2}$
H	$E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$

Osservazione. Le energie ammissibili per l'oscillatore armonico quantistico sono multipli semi-interi di $\hbar\omega$.

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} E_\nu = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \sim \hbar\omega \nu$$

Nel limite di $\nu \rightarrow \infty$ si trovano i livelli energetici nel modello di Bohr-Sommerfeld (limite semi-classico).

11.1.2 Soluzioni per l'oscillatore armonico

Dal lemma 11.1, tenendo conto che $\langle n | n \rangle = 1$ perché $|n\rangle$ sia autostato:

$$\begin{aligned} a^\dagger |n\rangle &= c_n^{(+)} |n+1\rangle &\Rightarrow c_n^{(+)} &= \sqrt{n+1} \\ a |n\rangle &= c_n^{(-)} |n-1\rangle &\Rightarrow c_n^{(-)} &= \sqrt{n} \end{aligned} \quad (11.12)$$

Queste due relazioni definiscono univocamente il sistema:

$$\begin{aligned} |n\rangle &= \frac{a^\dagger}{\sqrt{n}} |n-1\rangle = \frac{a^\dagger}{\sqrt{n}} \left(\frac{a^\dagger}{\sqrt{n-1}} |n-2\rangle \right) = \frac{a^\dagger}{\sqrt{n}} \cdot \dots \cdot \frac{a^\dagger}{\sqrt{1}} |0\rangle = \\ &= \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \end{aligned} \quad (11.13)$$

In più abbiamo che per lo stato fondamentale $a|0\rangle = (X + iP)|0\rangle = 0$. Possiamo poi scrivere

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \xi \quad \Rightarrow \quad P = \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i \frac{\partial}{\partial \xi}$$

da cui quindi, con $|0\rangle = \varphi_0$:

$$\left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \varphi_0(\xi) = 0 \quad \Rightarrow \quad \varphi_0(\xi) = C e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad \Rightarrow \quad \varphi_0(x) = C e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \quad (11.14)$$

dove la costante di normalizzazione è, a meno di un termine di fase,

$$C = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}}$$

Dalla 11.13 si può ottenere l'autostato relativo ad un qualsiasi livello eccitato:

$$\begin{aligned} |n\rangle \equiv \varphi_n(x) &= \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right)^n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \Big|_{\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x} \\ &= \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \Big|_{\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x} \end{aligned} \quad (11.15)$$

H_n sono polinomi di grado n e sono i **polinomi di Hermite**, una cui possibile definizione è anche la seguente (nota come formula di Rodrigue):

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} e^{-x^2} \quad (11.16)$$

Osservazione. Il sistema è invariante per trasformate di Fourier: ...

$$\hat{\varphi}_n(p) = e^{i\theta} \varphi_n(x = \dots)$$

Osservazione. Per i polinomi di Hermite vale la seguente formula ricorsiva:

$$H_{n+1}(x) = 2x H_n(x) - 2n H_{n-1}(x) \quad (11.17)$$

Noto che $H_0 = 1$ e $H_1 = 2x$ si trovano

$$H_2 = 4x^2 - 2, \quad H_3 = 8x^3 - 12x, \quad H_4 = 16x^4 - 48x^2 + 12 \quad \dots$$

Osservazione (Parità delle soluzioni). Definiamo l'operatore di **parità**

$$\mathcal{P}: f(x) \mapsto \mathcal{P}(f(x)) = f(-x) \quad (11.18)$$

Vediamo che gli unici autovalori dell'operatore di parità sono ± 1 e in particolare

$$\begin{cases} \mathcal{P}f = f & \text{se } f \text{ è pari} \\ \mathcal{P}f = -f & \text{se } f \text{ è dispari} \end{cases}$$

Osserviamo che l'operatore di parità commuta con l'hamiltoniana dell'oscillatore armonico: $[\mathcal{P}, H] = 0$. Questo implica che esiste una base di autofunzioni comuni di H e \mathcal{P} : le uniche autofunzioni di \mathcal{P} sono funzioni pari o dispari, e pertanto le autofunzioni di H saranno anch'esse pari o dispari.

Infatti abbiamo che i polinomi di Hermite hanno la proprietà che

$$H_n(-x) = (-1)^n H_n(x)$$

Valori di aspettazione per posizione e momento

Calcoliamo i valori medi di x, p, x^2, p^2 calcolati sullo stato $|n\rangle$. Sfrutteremo il fatto che

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) \quad \text{e} \quad p = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \frac{(a - a^\dagger)}{i}$$

$$\langle x \rangle = \langle n | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\langle n | a | n \rangle + \langle n | a^\dagger | n \rangle) =$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle + \sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle) = 0$$

$$\langle p \rangle = \langle n | p | n \rangle = -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle - \sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle) =$$

$$= 0$$

Osservazione. Se un operatore A è scrivibile come combinazione qualsiasi di a e a^\dagger possiamo fare le seguenti considerazioni:

- se un termine è una potenza di $a a^\dagger$ o di $a^\dagger a$, questo termine contribuisce a $\langle A \rangle = \langle n | A | n \rangle$, perché restituisce un vettore proporzionale a $|n\rangle$ (a abbassa l'indice e a^\dagger lo alza, oppure a^\dagger lo alza e successivamente a lo abbassa); non contribuiscono invece per i termini del tipo $\langle n | (a a^\dagger)^k | m \rangle$ con $m \neq n$;
- se un termine è proporzionale ad una qualsiasi potenza di a o di a^\dagger , allora quel termine non contribuisce al valore medio $\langle A \rangle$; potrebbe contribuirvi nel compaiono dei termini del tipo $\langle n | a^k | m \rangle$ con $m - k = n$ oppure $\langle n | (a^\dagger)^k | m \rangle$ con $m + k = n$

$$\begin{aligned}\langle x^2 \rangle &= \langle n | x^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (a^2 + a^{\dagger 2} + a^\dagger a + a a^\dagger) | n \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} (\langle n | a^\dagger a | n \rangle + \langle n | a a^\dagger | n \rangle) = \frac{\hbar}{2m\omega} (n \langle n | n \rangle + (n+1) \langle n | n \rangle) = \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} (2n+1) = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle p^2 \rangle &= \langle n | p^2 | n \rangle = (-i)^2 \frac{\hbar m\omega}{2} \langle n | (a^2 + a^{\dagger 2} - a a^\dagger - a^\dagger a) | n \rangle = \\ &= \frac{\hbar m\omega}{2} (\langle n | a^\dagger a | n \rangle + \langle n | a a^\dagger | n \rangle) = \hbar m\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)\end{aligned}$$

Principio d'indeterminazione

$$\begin{aligned}(\Delta x)^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{e} \quad (\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = m\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \\ \Rightarrow \quad \Delta x \Delta p &= \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \geq \frac{\hbar}{2}\end{aligned}$$

Il principio di indeterminazione è soddisfatto e in particolare è saturato nel caso di $n = 0$, cioè solo per lo stato fondamentale (infatti $\varphi_0(x)$ è una gaussiana).

11.2 Oscillatore armonico tridimensionale

Il caso più semplice di un oscillatore armonico nello spazio è quello in cui i moti sulle singole componenti sono tra loro indipendenti; la descrizione classica corrispondente sarebbe la seguente:

$$m \ddot{x}_j = -m\omega_j^2 x_j \quad \text{per } j = 1, 2, 3$$

Possiamo studiare il moto prendendo in esame ogni componente separatamente. In meccanica quantistica il problema diventa la risoluzione dell'equazione di Schrödinger con hamiltoniana

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{m}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2) = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{p_j^2}{2m} + \frac{m\omega_j^2 x_j^2}{2} \right) \quad (11.19)$$

Osserviamo che H è la **somma** delle hamiltoniane di oscillatori armonici monodimensionali.

$$H = H_x + H_y + H_z = \sum_{j=1}^3 H_j$$

Lo stato del sistema sarà il prodotto tensoriale tra gli stati dei singoli oscillatori armonici monodimensionali (abbiamo che gli operatori H_j sono definiti in spazi di Hilbert tra loro distinti \mathcal{H}_j).

$$|\psi\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle = |n_x, n_y, n_z\rangle \quad (11.20)$$

quindi risulta

$$H|\psi\rangle = (H_x + H_y + H_z)|n_x, n_y, n_z\rangle = (E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z})|\psi\rangle \quad (11.21)$$

ovvero l'energia totale è la somma delle energie degli oscillatori monidimensionali:

$$E = \hbar\omega_x \left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_y \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_z \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \quad (11.22)$$

Gli spazi di Hilbert in cui sono definiti i singoli contributi H_j dell'hamiltoniana sono tutti $\mathcal{H}_j = \mathbb{L}^2(\mathbb{R})$: il prodotto tensore tra questi spazi (in cui è definita l'hamiltoniana totale H è isomorfo a $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3)$ e l'autostato prodotto tensoriale sarà il prodotto tra funzioni di $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$.

$$|\psi\rangle \equiv \varphi(\mathbf{x}) = \varphi_{n_x}(x) \cdot \varphi_{n_y}(y) \cdot \varphi_{n_z}(z) \quad (11.23)$$

11.2.1 Oscillatore isotropo

Se le ω_j hanno una qualche relazione tra loro potrebbe darsi che ci sia una degenerazione dei livelli energetici.

Un caso particolare è quello in cui le pulsazioni sono uguali: $\omega_j = \omega \forall j$. L'energia sarà pertanto

$$E = \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right)$$

Tutti gli stati $|n_x, n_y, n_z\rangle$ tali che la somma degli n_j sia uguale a una costante (diciamo n) hanno energia uguale a $\hbar\omega(n + 3/2)$. Se le combinazioni di n_j che soddisfano

questa proprietà sono più di una, allora gli autostati sono degeneri.

$n = n_x + n_y + n_z$	Energia E_n	Autostati
0	$\frac{3}{2}\hbar\omega$	$ 0, 0, 0\rangle$
1	$\frac{5}{2}\hbar\omega$	$ 1, 0, 0\rangle, 0, 1, 0\rangle, 0, 0, 1\rangle$
2	$\frac{7}{2}\hbar\omega$	$ 2, 0, 0\rangle, 0, 2, 0\rangle, 0, 0, 2\rangle$ $ 1, 1, 0\rangle, 1, 0, 1\rangle, 0, 1, 1\rangle$

Osservazione. Se l'oscillatore armonico è isotropo, allora il problema è a simmetria sferica: si può risolvere il problema solo per la coordinata radiale e ...

11.2.2 Oscillatori accoppiati

Si è visto come è possibile risolvere il problema dell'oscillatore armonico tridimensionale nel caso in cui si abbia un'hamiltoniana del tipo 11.19: il potenziale è una forma quadratica nelle x_j la cui matrice associata è diagonale (non compaiono termini misti $x_j x_k$). Più in generale il potenziale potrebbe essere il seguente:

$$V(\mathbf{x}) = \hbar \mathbf{x}^T Q \mathbf{x} = \hbar \sum_{j,k} x_j Q_{jk} x_k \quad (11.24)$$

i.e., una generica forma quadratica *reale* nelle x_j .

Sappiamo che una forma quadratica reale può sempre essere diagonalizzata da una matrice ortogonale, cioè $\exists R \in O(n)$ ($R^T R = R R^T = 1$) e una matrice diagonale D tali che

$$Q = R^T D R$$

La forma quadratica, ovvero il potenziale, nelle nuove coordinate sarà espresso nella forma

$$V(\mathbf{x}) = \frac{m}{2} \omega_j^2 x_j^2 \quad (11.25)$$

dove ω_j^2 sono autovalori di Q ¹.

Il termine cinetico nell'hamiltoniana invece rimane invariato, poiché \mathbf{p}^2 è la norma quadra del vettore \mathbf{p} : esso è proporzionale al gradiente che ...

Quindi per un qualsiasi potenziale che sia espresso da una forma quadratica (definita positiva) nelle coordinate spaziali si può sempre, tramite un cambio di coordinate, scrivere l'hamiltoniana del sistema come somma delle hamiltoniane di oscillatori armonici monodimensionali indipendenti, come in 11.19.

¹La forma quadratica Q dev'essere definita positiva.

11.2.3 Momento angolare orbitale

È possibile esprimere le componenti del momento angolare totale in termini degli operatori di creazione e distruzione. Si possono sostituire le espressioni di x e p come combinazioni di a e a^\dagger nella definizione 6.1, ottenendo

$$\begin{aligned} L_k &= \varepsilon_{ijk} x_i p_j = \varepsilon_{ijk} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_i}} (a_i + a_i^\dagger) \sqrt{\frac{m\hbar\omega_j}{2}} \frac{(a_j - a_j^\dagger)}{i} = \\ &= -\frac{i\hbar}{2} \varepsilon_{ijk} \sqrt{\frac{\omega_j}{\omega_i}} (a_i + a_i^\dagger)(a_j - a_j^\dagger) \end{aligned} \quad (11.26)$$

quindi nel caso di un oscillatore armonico isotropo:

$$\begin{aligned} L_k &= -\frac{i\hbar}{2} \varepsilon_{ijk} (a_i a_j - a_i a_j^\dagger + a_i^\dagger a_j - a_i^\dagger a_j^\dagger) = \\ &= \frac{i\hbar}{2} \varepsilon_{ijk} (a_i a_j^\dagger - a_i^\dagger a_j) \end{aligned} \quad (11.27)$$

che esplicitamente diventa

$$\begin{cases} L_x = i\hbar (a_y a_z^\dagger - a_y^\dagger a_z) \\ L_y = i\hbar (a_z a_x^\dagger - a_z^\dagger a_x) \\ L_z = i\hbar (a_x a_y^\dagger - a_x^\dagger a_y) \end{cases} \quad (11.28)$$

12

Particella in un campo elettromagnetico

12.1 Descrizione classica

L'equazione di Newton per una particella di massa m e carica q in un campo elettromagnetico è

$$m \ddot{\mathbf{x}} = q [\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}] \quad (12.1)$$

Campo elettrico e campo magnetico possiamo scriverli in termini di **potenziale scalare** U e di **potenziale vettore** \mathbf{A} :

$$\mathbf{E} = -\nabla U - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \text{e} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (12.2)$$

La generica lagrangiana per una particella di massa m e carica q nel campo elettromagnetico è ¹

$$\mathcal{L} = \frac{m \dot{\mathbf{x}}^2}{2} - q [U(\mathbf{x}) - \dot{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{A}] \quad (12.3)$$

I momenti sono dati da ²

$$p_j = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_j} = m \dot{x}_j + q A_j \quad \dot{x}_j = \frac{p_j - q A_j}{m} \quad (12.4)$$

Data la lagrangiana $\mathcal{L} = \mathcal{L}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)$, l'hamiltoniana si ottiene come sua trasformata di Legendre:

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t) = \sum_j p_j \dot{x}_j - \mathcal{L}(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t) = \frac{(\mathbf{p} - q \mathbf{A})^2}{2m} + q U(\mathbf{x}; t) \quad (12.5)$$

Il termine $(\mathbf{p} - q \mathbf{A})^2$ si dice di **accoppiamento minimale** (*minimal coupling*).
Dalle equazioni di Hamilton

$$\dot{x}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad \text{e} \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial x_j} \quad (12.6)$$

¹Vedi Jackson, *Classical Electrodynamics*, § 12.1, oppure Goldstein, Poole e Safko, *Classical Mechanics*.

²Il potenziale vettore non dipende dalla velocità, ma solo dalla posizione ed eventualmente dal tempo.

per le velocità si riottiene l'espressione in 12.4, mentre per i momenti otteniamo³

$$\begin{aligned}\dot{p}_j &= -\frac{1}{m} (p_i - q A_i) \left(-q \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right) - q \frac{\partial U}{\partial x_j} = \\ &= q \dot{x}_i \frac{\partial A_i}{\partial x_j} - q \frac{\partial U}{\partial x_j}\end{aligned}\quad (12.7)$$

Combinando questa con la derivata totale rispetto al tempo dei p_j espressi come in 12.4 si ottengono le equazioni del moto classico di una particella nel campo elettromagnetico.

$$\begin{aligned}m \ddot{x}_i + q \frac{dA_i}{dt} &= m \ddot{x}_i + q \left(\frac{\partial A_i}{\partial x_j} \dot{x}_j + \frac{\partial A_i}{\partial t} \right) \\ \Downarrow \text{(dalla 12.7)} \\ m \ddot{x}_i &= -q \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} + \frac{\partial A_i}{\partial t} \right) + q \dot{x}_j \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right) = \\ &= q \left(-\nabla U - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) + q \dot{x}_j \varepsilon_{ijk} B_k = q E_i + q \varepsilon_{jki} \dot{x}_j B_k = \\ &= q [\mathbf{E} + \dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B}]_i\end{aligned}\quad (12.8)$$

12.1.1 Trasformazioni di gauge in elettromagnetismo

Campo elettrico e magnetico definiti come in 12.2 sono invarianti per **trasformazioni di gauge**

$$\begin{cases} U \mapsto U - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \\ \mathbf{A} \mapsto \mathbf{A} + \nabla \Lambda \end{cases}\quad (12.9)$$

con $\Lambda = \Lambda(\mathbf{x}, t)$ funzione scalare di posizione e tempo.

Osserviamo che se sostituiamo in 12.2 i potenziali ridefiniti in questo modo otteniamo ancora gli stessi oggetti.

In generale, qualsiasi oggetto che abbia un preciso significato fisico *non deve* dipendere dalla scelta del gauge. Se i campi \mathbf{E} e \mathbf{B} non dipendono dal gauge, allora neanche traiettoria e momenti meccanici (o cinetici) devono dipenderne: una volta che i campi sono univocamente determinati allora anche la traiettoria della particella è univocamente determinata, *i.e.*, $\mathbf{x}(t)$, $\mathbf{p}(t)$ sono **gauge-invarianti**, così come i campi. Per gauge-invarianti intenderemo sempre invarianti per trasformazioni del tipo 12.9.

³É sempre sottintesa la convenzione di Einstein.

Da questo appunto segue che i momenti canonici (*i.e.*, i p_j che compaiono nell'hamiltoniana classica) **non** sono gauge-invarianti. Per quanto detto si devono conservare i momenti cinetici

$$\Pi_j = m \dot{x}_j = p_j - q A_j$$

Cambiando \mathbf{A} , allora \mathbf{p} trasforma in modo tale da compensare tale cambiamento:

$$\mathbf{p} \mapsto \mathbf{p} + q \nabla \Lambda \quad (12.10)$$

Neanche l'hamiltoniana risulta invariante per il gauge: infatti

$$H \mapsto H - q \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \quad (12.11)$$

Se restringiamo le trasformazioni di gauge a quelle aventi Λ non dipendente esplicitamente dal tempo, allora l'hamiltoniana è invariante per queste trasformazioni.

12.2 Descrizione quantistica

Abbiamo visto che il formalismo classico che meglio si adatta alla descrizione quantistica del moto è quello hamiltoniano. Prendiamo dunque l'hamiltoniana della particella nel campo elettromagnetico 12.5, vi sostituiamo gli operatori momento e potenziali (scalare e vettore) e scriviamo l'equazione di Schrödinger :

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - q \mathbf{A})^2 \psi + qU \psi \quad (12.12)$$

Osservazione. In generale \mathbf{A} e \mathbf{p} come operatori non commutano, quindi dovremo scrivere

$$(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 = \mathbf{p}^2 + q^2 \mathbf{A}^2 - q(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p})$$

Nel caso classico abbiamo detto che traiettoria (posizione e velocità) e campi devono essere gauge-invarianti. In meccanica quantistica dobbiamo sostituire alla traiettoria la coppia di **valori medi** di posizione e momento, che imponiamo essere gauge-invarianti. I campi non subiscono *re-interpretazioni* nel passaggio alla meccanica quantistica.

Ora chiamiamo

$$H = H(U, \mathbf{A}) \quad \text{e} \quad \tilde{H} = H(\tilde{U}, \tilde{\mathbf{A}})$$

e diciamo $|\psi\rangle$ e $|\tilde{\psi}\rangle$ gli autostati relativi ad H ed \tilde{H} rispettivamente.

Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger, *i.e.*, gli autostati $|\psi\rangle$ e $|\tilde{\psi}\rangle$, come trasformano con un gauge del tipo 12.9? Dobbiamo cercare una trasformazione degli autostati tale che:

- (a) $\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1$, cioè sia conservata la proprietà di normalizzazione;
- (b) $\langle \mathbf{x} \rangle_{\tilde{\psi}} = \langle \tilde{\psi} | \mathbf{x} | \tilde{\psi} \rangle = \langle \mathbf{x} \rangle_{\psi}$, cioè si conservi il valore medio della posizione;

(c) $\langle \Pi \rangle_{\tilde{\psi}} = \langle \tilde{\psi} | \Pi | \tilde{\psi} \rangle = \langle \Pi \rangle_{\psi}$, cioè si conservi il valore medio dei momenti cinetici, ovvero di $\mathbf{p} - q \mathbf{A}$

Supponiamo ora che esista un operatore \mathcal{G} per cui si possa scrivere

$$|\tilde{\psi}\rangle = \mathcal{G} |\psi\rangle \quad (12.13)$$

Dalla condizione di normalizzazione abbiamo necessariamente che \mathcal{G} è **unitario**:

$$\mathcal{G}^\dagger \mathcal{G} = \mathcal{G} \mathcal{G}^\dagger = 1 \quad (12.14a)$$

Da quella sul valor medio della posizione si ha

$$\langle \psi | \mathbf{x} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathcal{G}^\dagger \mathbf{x} \mathcal{G} | \psi \rangle \Rightarrow \mathbf{x} = \mathcal{G}^\dagger \mathbf{x} \mathcal{G} \quad (12.14b)$$

quindi \mathcal{G} commuta con la posizione, ovvero possiamo supporre che sia funzione della sola posizione: $\mathcal{G} = \mathcal{G}(\mathbf{x})$.

Ora imponiamo l'invarianza del (valore medio del) momento meccanico Π :

$$\begin{aligned} \langle \psi | (\mathbf{p} - q\mathbf{A}) | \psi \rangle &= \langle \psi | \mathcal{G}^\dagger (\mathbf{p} - q(\mathbf{A} + \nabla\Lambda)) \mathcal{G} | \psi \rangle \\ \Rightarrow \mathcal{G}^\dagger (\mathbf{p} - q\mathbf{A} - q\nabla\Lambda) \mathcal{G} &= \mathbf{p} - q\mathbf{A} \end{aligned} \quad (12.14c)$$

Dalla condizione su \mathcal{G} che sia funzione esclusivamente di \mathbf{x} abbiamo che

$$[\mathbf{p}, \mathcal{G}] = -i\hbar \nabla \mathcal{G}$$

e poiché anche \mathbf{A} e Λ sono funzioni solo della posizione (eventualmente del tempo)

$$[\mathbf{A}, \mathcal{G}] = 0 = [\nabla\Lambda, \mathcal{G}]$$

Quindi la 12.14c diventa

$$\mathcal{G}^\dagger \mathbf{p} \mathcal{G} = \mathbf{p} + q \nabla \Lambda \quad (12.14d)$$

RisolviAMO quest'ultima equazione per \mathcal{G} :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^\dagger \mathbf{p} \mathcal{G} &= \mathcal{G}^\dagger (\mathbf{p} \mathcal{G} - \mathcal{G} \mathbf{p}) + \mathcal{G}^\dagger \mathcal{G} \mathbf{p} = \mathcal{G}^\dagger [\mathbf{p}, \mathcal{G}] + \mathbf{p} = \\ &= -i\hbar \mathcal{G}^\dagger \nabla \mathcal{G} + \mathbf{p} = \mathbf{p} + q \nabla \Lambda \\ \Rightarrow \nabla \mathcal{G} &= \frac{iq}{\hbar} \mathcal{G} \nabla \Lambda \end{aligned} \quad (12.15)$$

Operando la sostituzione $\mathcal{G}(\mathbf{x}) = \mathcal{F}(\Lambda(\mathbf{x}))$ si ottiene

$$\nabla \mathcal{G} = \frac{d\mathcal{F}}{d\Lambda} \nabla \Lambda = \frac{iq}{\hbar} \mathcal{F} \nabla \Lambda \quad (12.16)$$

che dà

$$\boxed{\mathcal{G}(\mathbf{x}) = \exp\left(\frac{iq}{\hbar} \Lambda(\mathbf{x})\right)} \quad (12.17)$$

Osservazione. L'operatore è unitario come volevamo.

Ottenuto questo risultato dobbiamo completare la trasformazione di gauge complessiva aggiungendo a 12.9 la trasformazione per $|\psi\rangle$:

$$\begin{cases} \mathbf{A} \mapsto \tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{A} + \nabla \Lambda \\ U \mapsto \tilde{U} = U - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \\ |\psi\rangle \mapsto |\tilde{\psi}\rangle = e^{\frac{iq}{\hbar}\Lambda} |\psi\rangle \end{cases} \quad (12.18)$$

Osservazione. In meccanica classica avevamo una trasformazione dei momenti canonici in seguito ad una trasformazione di gauge. In meccanica quantistica il momento \mathbf{p} , rimane invariato, poiché si tratta di un operatore di derivazione rispetto alle coordinate spaziali, le quali non subiscono trasformazioni. Quel che cambia è la funzione d'onda.

Invarianza di gauge per l'equazione di Schrödinger

Un'altra quantità fisica che non può dipendere dal gauge è l'energia del sistema, ovvero lo spettro dell'operatore hamiltoniano ⁴. Pertanto l'equazione di Schrödinger deve rimanere invariata in forma. Questo avviene effettivamente?

$$\begin{aligned} \boxed{(\tilde{\mathbf{p}} - q\tilde{\mathbf{A}}) e^{\frac{iq}{\hbar}\Lambda}} &= (\tilde{\mathbf{p}} - q\tilde{\mathbf{A}}) \mathcal{G} = e^{\frac{iq}{\hbar}\Lambda} (\tilde{\mathbf{p}} - q\tilde{\mathbf{A}}) + [\tilde{\mathbf{p}} - q\tilde{\mathbf{A}}, e^{\frac{iq}{\hbar}\Lambda}] = \\ &= e^{\frac{iq}{\hbar}\Lambda} (\tilde{\mathbf{p}} - q\tilde{\mathbf{A}}) - i\hbar \nabla (e^{\frac{iq}{\hbar}\Lambda}) = \\ &= e^{\frac{iq}{\hbar}\Lambda} (\mathbf{p} - q\mathbf{A} - q\nabla\Lambda) + q\nabla\Lambda e^{\frac{iq}{\hbar}\Lambda} = \\ &= \boxed{e^{\frac{iq}{\hbar}\Lambda} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})} = \mathcal{G} (\mathbf{p} - q\mathbf{A}) \end{aligned} \quad (12.19)$$

Da cui abbiamo anche

$$\begin{aligned} (\tilde{\mathbf{p}} - q\tilde{\mathbf{A}})^2 \mathcal{G} &= (\tilde{\mathbf{p}} - q\tilde{\mathbf{A}}) \cdot (\tilde{\mathbf{p}} - q\tilde{\mathbf{A}}) \mathcal{G} = (\text{da 12.19}) \\ &= (\tilde{\mathbf{p}} - q\tilde{\mathbf{A}}) \mathcal{G} (\mathbf{p} - q\mathbf{A}) = (\text{ancora da 12.19}) \\ &= \mathcal{G} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 \end{aligned} \quad (12.20)$$

Scriviamo ora l'equazione di Schrödinger nel gauge $(\tilde{U}, \tilde{\mathbf{A}}, \tilde{\psi})$ e sfruttiamo la 12.19 per passare al gauge (U, \mathbf{A}, ψ) .

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi} = \frac{1}{2m} (\tilde{\mathbf{p}} - q\tilde{\mathbf{A}})^2 \tilde{\psi} + q\tilde{U} \tilde{\psi} \quad (12.21a)$$

⁴Tutte le energie sono fissate a meno di una costante additiva: i campi sono invarianti per traslazioni del livello di riferimento dell'energia. Ciò che si mantiene costante non è esattamente lo spettro, ma la sua *forma*, ovvero le distanze tra i livelli energetici.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\mathcal{G} \psi) = \frac{1}{2m} \mathcal{G} (\mathbf{p} - q \mathbf{A})^2 \psi + q \left(U - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \right) \mathcal{G} \psi$$

Ora, poichè \mathcal{G} commuta sia con U che con Λ che con ogni loro derivata e per il fatto che \mathcal{G} dipende dal tempo solo attraverso Λ , diventa

$$\mathcal{G} i\hbar \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} q \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \psi \right) = \mathcal{G} \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q \mathbf{A})^2 \psi + q \mathcal{G} \left(U - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \right) \psi$$

da cui segue

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q \mathbf{A})^2 \psi + q U \psi \quad (12.21b)$$

Le equazioni 12.21a e 12.21b sono formalmente identiche e pertanto, come ci aspettavamo inizialmente, danno lo stesso spettro per le energie.

Le soluzioni sono diverse in forma, ma si deve tenere conto che esse (le funzioni d'onda, ampiezze di probabilità) non hanno significato fisico. Solo il loro modulo quadro ha significato fisico. Ma dal momento in cui vale 12.18

$$|\tilde{\psi}|^2 = |e^{\frac{i}{\hbar} q \Lambda} \psi|^2 = |\psi|^2$$

cioè le due equazioni (e le rispettive soluzioni) sono equivalenti dal punto di vista fisico.

Osservazione. Abbiamo detto inizialmente che il momento \mathbf{p} , come operatore, è gauge-invariante; possiamo dire lo stesso del suo valore medio?

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{p}} \rangle_{\tilde{\psi}} &= \langle \tilde{\psi} | \tilde{\mathbf{p}} | \tilde{\psi} \rangle = \langle \psi | \mathcal{G}^\dagger \mathbf{p} \mathcal{G} | \psi \rangle = (\text{da 12.14d}) \\ &= \langle \psi | (\mathbf{p} + q \nabla \Lambda) | \psi \rangle = \langle \mathbf{p} \rangle_\psi + \langle q \nabla \Lambda \rangle_\psi \end{aligned} \quad (12.22)$$

Il valore medio di \mathbf{p} non è gauge-invariante ed in particolare trasforma come il momento canonico classico.

12.3 Particella in un campo magnetico costante

Se il campo elettrico è nullo possiamo scrivere $U = 0$; l'hamiltoniana del sistema è

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{q}{2m} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{q^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad (12.23)$$

Sappiamo che \mathbf{A} non è univocamente determinato. Osserviamo per prima cosa che

$$\sum_i [p_i, A_i] = -i\hbar \sum_i \frac{\partial A_i}{\partial x_i} = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} \quad (12.24)$$

Possiamo scegliere un gauge in cui $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ e ottenere quindi

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{q}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{q^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad (12.25)$$

Supponendo che il campo magnetico sia $\mathbf{B} = B \mathbf{e}_z$, scegliamo

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{x} \times \mathbf{B} = \frac{B}{2} \begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (12.26)$$

Diciamo questo il **gauge simmetrico**. Il termine $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ produce l'accoppiamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} &= A_i p_i = -\frac{1}{2} \varepsilon_{jki} x_j B_k p_i = -\frac{1}{2} (-\varepsilon_{jik}) x_j p_i B_k = \\ &= \frac{1}{2} (\mathbf{x} \times \mathbf{p})_k B_k = \frac{1}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \end{aligned} \quad (12.27)$$

Quindi l'hamiltoniana diventa

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{q}{2m} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2}{8m} |\mathbf{x} \times \mathbf{B}|^2 \quad (12.28)$$

Il termine di accoppiamento di un campo magnetico con il momento angolare è sempre del tipo

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

e in questo caso abbiamo

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2m} \mathbf{L} \quad (12.29)$$

Per un elettrone

$$H = -\frac{|q_e|}{2m} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \quad \text{con} \quad \mu_B = \frac{|q_e| \hbar}{2m} \sim 9 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T} \quad (12.30)$$

dove μ_B è detto **magnetone di Bohr**.

Se consideriamo anche l'accoppiamento del campo magnetico con lo spin, avremmo

$$H = -\frac{q}{2m} \mathbf{B} (\mathbf{L} + g \mathbf{S}) \quad (12.31)$$

in cui g è detto **rapporto giromagnetico** e per l'elettrone vale, in prima approssimazione, $g = g_e = 2$. Tale costante si misura dall'effetto Zeeman anomalo.

12.3.1 Livelli di Landau

Classicamente il moto di una particella in un campo magnetico $\mathbf{B} = B \mathbf{e}_z$ è la composizione di un moto rettilineo uniforme lungo l'asse z e di un moto circolare uniforme sul piano xy (moto elicoidale).

$$\begin{cases} m \ddot{x} = q B \dot{y} \\ m \ddot{y} = -q B \dot{x} \\ m \ddot{z} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x(t) = x_0 + R_L \cos(\omega_c t + \phi_0) \\ y(t) = y_0 - R_L \sin(\omega_c t + \phi_0) \\ z(t) = z_0 + v_z t \end{cases} \quad (12.32)$$

con $\omega_c = qB/m$ frequenza di ciclotrone.

Abbiamo visto che se possiamo scegliere il gauge simmetrico 12.26 che ha la proprietà di avere $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. Possiamo scegliere una trasformazione di gauge con $\Lambda = -xyB/2$ e ottenere così

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -yB \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (12.33)$$

Anche il potenziale vettore così definito (**gauge asimmetrico**) ha divergenza nulla e fornisce un campo magnetico di intensità B parallelo all'asse z .

L'hamiltoniana diventa quindi

$$H = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} = \frac{(p_x + qyB)^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (12.34)$$

Vediamo che si può ridurre il problema a quello di un oscillatore armonico. Osserviamo innanzitutto che

$$[p_x, H] = [p_z, H] = 0 \neq [p_y, H] \quad (12.35)$$

cioè le componenti lungo x e lungo z del momento sono costanti del moto, mentre non è vero per la componente lungo y . Le onde piane sono autofunzioni per p_x e p_z . Le soluzioni saranno pertanto

$$\psi(x, y, z) = e^{\frac{i}{\hbar} p_z z} e^{\frac{i}{\hbar} p_x x} \chi(y) \quad (12.36)$$

Nel caso stazionario sostituiamo $\psi(x, y, t)$ nell'equazione di Schrödinger e cerchiamo soluzioni per il fattore contenente y .

$$\begin{aligned} \frac{(p_x - qyB)^2}{2m} \chi(y) - \frac{\hbar^2}{2m} \chi''(y) + \frac{p_z^2}{2m} \chi(y) &= E \chi(y) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \chi''(y) + \frac{q^2 B^2}{2m} \left(y + \frac{p_x}{qB} \right)^2 \chi(y) &= \left(E - \frac{p_z^2}{2m} \right) \chi(y) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \chi''(y) + \frac{m}{2} \omega_c^2 (y - y_0)^2 \chi(y) &= \tilde{E} \chi(y) \end{aligned} \quad (12.37)$$

L'equazione risultante è quella dell'oscillatore armonico con le seguenti caratteristiche:

- la frequenza propria di oscillazione è ω_c , cioè la frequenza di ciclotrone;
- l'oscillazione avviene lungo y attorno al valore centrale $y_0 = -\frac{p_x}{qB}$ (ha senso dire che y_0 sia una costante, poiché come osservato in 12.35 p_x è costante del moto).

Le energie sono

$$\tilde{E}_n = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \Rightarrow \boxed{E_n = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right)} \quad (12.38)$$

Le soluzioni, al variare di n , sono

$$\chi_n(y) \simeq H_n \left(\sqrt{\frac{m \omega_c}{\hbar}} (y - y_0) \right) \exp \left(-\frac{m \omega_c}{2m} (y - y_0)^2 \right) \quad (12.39)$$

I livelli energetici E_n sono detti **livelli di Landau**. Questi livelli sono **infinitamente degeneri**: infatti non abbiamo *constraints* sul valore di p_x che quindi può assumere qualsiasi valore reale ma non rientra nell'espressione dell'energia.

Osservazione. Classicamente la proiezione sul piano xy del moto risulta un moto circolare uniforme: può essere interpretato come un oscillatore armonico bidimensionale isotropo (uguali frequenze di oscillazioni su x e su y). Dalle soluzioni ottenute si può constatare che non è (*sempre*) vero in meccanica quantistica: è dovuto al fatto che in genere la scelta del gauge rompe la simmetria per rotazioni attorno all'asse z (o alla direzione del campo magnetico).

Osservazione. La degenerazione dei livelli energetici diventa finita se l'oscillatore è vincolato in una regione limitata. Prendiamo ad esempio una scatola bidimensionale di lati L_x lungo x e L_y lungo y . Per la variabile x , la funzione corrisponde a quella della particella libera:

$$e^{\frac{i}{\hbar} p_x x} \quad \text{con } p_x = n \hbar \frac{2\pi}{L_x} \quad (12.40)$$

Ora, poiché la particella è confinata nella scatola, anche il centro attorno al quale essa oscilla dev'essere confinato nella scatola, quindi:

$$L_y \geq |y_0| = \frac{|p_x|}{qB} = \frac{2\pi \hbar n}{qBL_x} \Rightarrow 0 \leq n \leq \frac{qBL_x L_y}{2\pi \hbar} = \frac{qB}{2\pi \hbar} A \quad (12.41)$$

12.3.2 Gauge simmetrico

Per trovare i livelli di Landau si ha operato nel gauge antisimmetrico. Possiamo però risolvere l'equazione di Schrödinger con il gauge simmetrico, quello dato da 12.26. In questo gauge, la 12.34 diventa

$$\begin{aligned} H &= \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} = \\ &= \frac{\left(p_x + q \frac{yB}{2} \right)^2}{2m} + \frac{\left(p_y - q \frac{xB}{2} \right)^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} = \\ &= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{q^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2) - \frac{qB}{2m} (x p_y - y p_x) + \frac{p_z^2}{2m} = H_{x,y} + H_z \end{aligned} \quad (12.42)$$

$H_{x,y}$ è l'hamiltoniana di un oscillatore armonico isotropo bidimensionale (nel piano $x - y$) di massa m e frequenza $\omega_c/2 = qB/2m$. La parte dell'hamiltoniana H_z si può scrivere

$$H_z = \frac{p_z^2}{2m} - \frac{\omega_c}{2} L_z \quad (12.43)$$

Abbiamo che $[H, L_z] = 0$, quindi possiamo trovare autofunzioni comuni per H e per L_z . Gli autostati di H saranno il prodotto delle autofunzioni di $H_{x,y}$ e di L_z .

Gauge	Autofunzioni / Energie
Simmetrico	$\psi_n^{\text{sym}} \simeq \sum_{n_x+n_y=n} H_{n_x}(x; \omega_c/2) H_{n_y}(y; \omega_c/2) e^{-\frac{m\omega_c}{4\hbar}(x^2+y^2)}$ $E_n^{\text{sym}} = \hbar \frac{\omega_c}{2} (n_x + n_y + 1 - m_z) \Big _{n_x+n_y=n}$
Antisimmetrico	$\psi_n^{\text{asym}} \simeq e^{\frac{i}{\hbar} p_x x} H_n(y - y_0; \omega_c) e^{-\frac{m\omega_c}{2\hbar}(y-y_0)^2}$ $E_n^{\text{asym}} = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \frac{\omega_c}{2} (2n + 1)$

Osservazione. Vediamo che le energie sono diverse. Nel caso del gauge simmetrico esse sono multipli interi o seminteri di $\hbar\omega_c$; per il gauge antisimmetrico risultano solo multipli seminteri di $\hbar\omega_c$.

Le autofunzioni trovate con il gauge simmetrico si possono riorganizzare in modo da ottenere le autofunzioni ottenute con il gauge antisimmetrico e viceversa. Possiamo infatti riscrivere le prime con il seguente cambio di coordinate

$$(x, y) \mapsto (z, z^*) : \begin{cases} z = x + iy = r \sin \theta e^{i\phi} \\ z^* = x - iy = r \sin \theta e^{-i\phi} \end{cases} \quad (12.44)$$

e vedere che ciascun autostato ψ_n^{sym} si può riscrivere come somma di *qualche* ψ_n^{asym} . Si osserva in particolare che ciascuna ψ_n^{sym} , riscritta in questo modo, contiene un termine proporzionale allo stato fondamentale ψ_0^{asym} .

12.4 Interazione con un'onda elettromagnetica

Studiamo l'effetto di un'onda elettromagnetica incidente su un atomo. Supponiamo che la radiazione elettromagnetica sia un'onda piana descritta dai potenziali scalare e vettore

$$U = 0 \quad (12.45)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \mathcal{A} \boldsymbol{\xi} e^{i(ky - \omega t)} + \mathcal{A}^* \boldsymbol{\xi}^* e^{-i(ky - \omega t)}$$

con $|\boldsymbol{\xi}| = 1$, $\xi_y = 0$ e con $\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0$.

$$H = H_0 - \frac{q}{m} \mathbf{A}_{\text{rad}} \cdot \mathbf{p} + O(\mathbf{A}^2) = H_0 + W(t) \quad (12.46)$$

in cui H_0 è l'hamiltoniana imperturbata

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathbf{x}) \quad (12.47)$$

e $W(t)$ è il termine di perturbazione dovuto alla radiazione. Il potenziale \mathcal{U} sarà indipendente dai momenti (e.g., può essere il potenziale coulombiano a cui si aggiunge il termine di interazione spin-orbita o...).

Supponendo che \mathbf{A} sia debole trattiamo il problema con la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo vista in § 10.4.

Scegliamo la particolare polarizzazione $\boldsymbol{\xi} = i\mathbf{e}_z$ e $\mathcal{A} \in \mathbb{R}$:

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = A_0 \mathbf{e}_z \sin(ky - \omega t) \quad (12.48)$$

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \omega A_0 \mathbf{e}_z \cos(ky - \omega t) = \mathcal{E} \mathbf{e}_z \cos(ky - \omega t) \quad (12.49)$$

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A} = k A_0 \mathbf{e}_x \cos(ky - \omega t) = \beta \mathbf{e}_x \cos(ky - \omega t)$$

La densità di energia della radiazione è

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu_0} \right) = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 \mathcal{E}^2 + \frac{\beta^2}{\mu_0} \right) \cos^2(ky - \omega t) = \\ &= \varepsilon_0 \mathcal{E} \cos^2(ky - \omega t) = \frac{\beta^2}{\mu_0} \cos^2(ky - \omega t) \end{aligned} \quad (12.50)$$

Il vettore di Poynting è invece

$$\mathbf{S} = \varepsilon_0 c^2 \mathbf{E} \times \mathbf{B} = \varepsilon_0 c \mathcal{E}^2 \cos^2(ky - \omega t) \mathbf{e}_y \quad (|\mathbf{S}| = c \rho) \quad (12.51)$$

Definiamo l'intensità dell'onda elettromagnetica come il valore medio nel tempo di $|\mathbf{S}|$, quindi

$$I = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c \mathcal{E}^2 \quad (12.52)$$

Osservazione. In 12.46 è stata trascurato l'accoppiamento spin-campo magnetico. Avremmo

$$\begin{aligned} W(t) &= -\frac{q}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - \frac{qg}{2m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = \\ &= \underbrace{-\frac{q}{m} A_0 \sin(ky - \omega t) p_z}_{W_1} - \underbrace{\frac{q}{m} \beta S_x \cos(ky - \omega t)}_{W_2} \end{aligned} \quad (12.53)$$

Essendo $A_0 = \mathcal{E}/\omega$,

$$\begin{aligned} \frac{W_2}{W_1} &= \frac{q\beta S_x/m}{q\mathcal{E}p_z/m\omega} \sim \frac{\omega\beta}{\mathcal{E}p_e} = \frac{\omega\hbar}{cp_e} = \\ &= \frac{\hbar}{p_e} k = \frac{k}{k_e} = \frac{\lambda_e}{\lambda} \sim \frac{a_0}{\lambda} \sim 10^{-3} \end{aligned} \quad (12.54)$$

dove k_e e λ_e sono rispettivamente **numero d'onda** e **lunghezza d'onda di De Broglie** dell'elettrone, mentre k e λ sono quelli della radiazione incidente. λ è dell'ordine di 10^3 \AA quindi molto più grande di λ_e che è dell'ordine di 1 \AA .

Per la stessa ragione abbiamo ky molto piccolo: le regioni in cui le funzioni d'onda sono significativamente diverse da 0 hanno una dimensione dell'ordine dell' \AA , mentre $k \sim 1/\lambda \sim 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Pertanto possiamo pensare di espandere $W(t)$ in serie di potenze di ky : avremo che lo sviluppo all'ordine 1 di W_1 ha lo stesso ordine di grandezza dello sviluppo all'ordine 0 di W_2 (W_2/W_1 e ky hanno lo stesso ordine di grandezza).

$$\begin{aligned} W(t) &\simeq \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} \sin(\omega t) p_z - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} ky \cos(\omega t) p_z - \frac{q\beta}{m} S_x \cos(\omega t) = \\ &= \underbrace{\frac{q\mathcal{E}}{m\omega} \sin(\omega t) p_z}_{W_{DE}} + \underbrace{-\frac{q\beta}{2m} \cos(\omega t) (L_x + 2S_x)}_{W_{DM}} + \underbrace{-\frac{q\mathcal{E}}{2mc} \cos(\omega t) (yp_z + zp_y)}_{W_{QE}} \end{aligned} \quad (12.55)$$

In cui

- W_{DE} è il termine di **dipolo elettrico**,
- W_{DM} quello di **dipolo magnetico** e
- W_{QE} quello di **quadrupolo elettrico**.

Gli ultimi due sono di un ordine di grandezza $\sim 10^{-3} W_{DE}$ e d'ora in avanti saranno trascurati: proseguiamo cioè in **approssimazione di dipolo**.

Osservazione. Possiamo riscrivere il termine W_{DE} sfruttando la relazione

$$p_z = \frac{m}{i\hbar} [z, H_0] = \frac{m}{i\hbar} \left[z, \frac{p_z^2}{2m} \right] \quad (12.56)$$

Quindi

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | W_{DE} | \varphi_i \rangle &= \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} \langle f | p_z | i \rangle \sin(\omega t) = \frac{q\mathcal{E}}{i\hbar\omega} \langle f | (z H_0 - H_0 z) | i \rangle \sin(\omega t) = \\ &= \frac{q\mathcal{E}}{i\omega} \sin(\omega t) \frac{E_i - E_f}{\hbar} \langle f | z | i \rangle = iq\mathcal{E} \frac{\omega_{fi}}{\omega} \sin(\omega t) \langle f | z | i \rangle \end{aligned} \quad (12.57)$$

Utilizzando la 10.78 si ha

$$P_{fi}(t) = \frac{|(W_{DE})_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left[\frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right]^2 \quad (12.58)$$

$$\text{con } |(W_{DE})_{fi}|^2 = q^2 \mathcal{E}^2 \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega}\right)^2 |\langle f | z | i \rangle|^2$$

dove si riconosce $q |\langle f | z | i \rangle| \sin(\omega t)$, interpretabile classicamente come la componente lungo l'asse z di un dipolo elettrico oscillante.

Da 10.4.3 quindi

$$\int d\omega P_{fi}(t) = \int d\omega \frac{q^2 \mathcal{E}^2(\omega)}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega}\right)^2 |\langle f | z | i \rangle|^2 \left[\frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right]^2 \sim \quad (12.59)$$

$$\text{(dalle 12.52 e 10.90)} \quad \sim \frac{q^2}{\varepsilon_0 c \hbar^2} I(\omega_{fi}) |\langle f | z | i \rangle|^2 \pi t$$

lineare in t . Quindi troviamo la probabilità di transizione nell'unità di tempo (*transition rate*):

$$w_{fi} = \frac{P_{fi}(t)}{t} = \frac{4\pi^2}{\hbar} |\langle f | z | i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) \alpha \quad \text{con } \alpha = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 c \hbar} \quad (12.60)$$

Questo è il risultato che si ottiene con una polarizzazione lineare di \mathbf{A} (quindi di \mathbf{E}) lungo l'asse z : in generale, se l'onda non è polarizzata bisogna sostituire al fattore $\langle f | z | i \rangle$ una media sulle variabili angolari. Per una polarizzazione lineare si avrebbe $z_{fi} = \langle f | z | i \rangle \mapsto \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_{fi} = \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle$. Per un'onda non polarizzata (vedi figura ...) invece

$$\begin{aligned} |\mathbf{r}_{fi}|^2 &\mapsto \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \frac{1}{2} (|\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{r}_{fi}|^2 + |\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{r}_{fi}|^2) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \frac{1}{2} |\mathbf{r}_{fi}|^2 \sin^2 \theta \\ &= \frac{|\mathbf{r}_{fi}|^2}{3} \end{aligned} \quad (12.61)$$

Quindi la probabilità di transizione nell'unità di tempo diventa

$$w_{fi} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} |\langle f | z | i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) \alpha \quad (12.62)$$

Regole di selezione

Dato lo stato iniziale (dell'elettrone) $|i\rangle = |n_i, l_i, m_i\rangle$, sono consentite le transizioni negli stati $|f\rangle = |n_f, l_f, m_f\rangle$ tali che

$$\mathbf{r}_{fi} = \langle n_f, l_f, m_f | \mathbf{r} | n_i, l_i, m_i \rangle \neq 0 \quad (12.63)$$

Dalle osservazioni fatte per gli integrali del tipo 10.37 (ricordando che le componenti di \mathbf{r} si possono scrivere come opportune combinazioni lineari delle armoniche sferiche Y_{lm}):

- $\Delta l = \pm 1$ ($\Delta l = 0$ non è consentito poiché dobbiamo avere $l_i + l_f + 1$ pari) -non si possono avere, e.g., transizioni $2s \rightarrow 1s$;
- $\Delta m = 0, \pm 1$ (0 nel caso di una polarizzazione lungo l'asse z , ± 1 per polarizzazioni circolari lungo x o lungo y)

Queste sono le transizioni permesse nell'approssimazione di dipolo: potrebbero esserci transizioni che sono permesse dai termini di quadrupolo elettrico o di dipolo magnetico.

- W_{QE} :

$$\langle f | zy | i \rangle \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \Delta l = 0, 2 \\ \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2 \end{cases}$$

- W_{DM} :

$$\langle f | (l_x + 2S_x) | i \rangle \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \Delta l = 0 \\ \Delta m = \pm 1 \\ \Delta m_s = \pm 1 \end{cases}$$

Possiamo trattare lo scattering con la teoria delle perturbazioni: la particella libera, incontrando un *bersaglio*, entra in una regione dove è presente un potenziale $W(\mathbf{x}) \neq 0$ che è la perturbazione del sistema. L'hamiltoniana imperturbata è quella della particella libera, *i.e.*,

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (13.1)$$

Gli autostati di H_0 sono le onde piane:

$$|i\rangle = |\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} \quad , \quad \langle \mathbf{p}' | \mathbf{p} \rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (13.2)$$

Osservazione. Prima e dopo il processo di scattering l'energia della particella deve essere la stessa:

$$E' = E \quad \Rightarrow \quad |\mathbf{p}'| = |\mathbf{p}| \quad (13.3)$$

Le grandezze che possiamo controllare/misurare in un esperimento di scattering sono:

- $F_i \rightarrow$ flusso di particelle incidenti (# particelle per unità di area e di tempo);
- $dn \rightarrow$ # particelle rivelate nell'elemento di angolo solido $d\Omega$ nell'unità di tempo.

Avremo che dn è proporzionale sia a F_i che a $d\Omega$:

$$dn = F_i \sigma(\theta, \phi) d\Omega \quad (13.4)$$

in cui $\sigma(\theta, \phi)$ è detta **sezione d'urto differenziale** (ha le dimensioni di un'area). L'integrale sulle variabili angolari di $\sigma(\theta, \phi)$ è detta sezione d'urto (totale) σ_{tot} (o σ).

...

Possiamo usare la regola d'oro di Fermi: cerchiamo dw come in 10.4.3. Le variabili di integrazione sono le componenti cartesiane di \mathbf{p}' , *i.e.*, del momento finale. Dobbiamo calcolare la densità di stati $\rho(E')$:

$$\begin{aligned} d^3\mathbf{p}' &= \mathbf{p}'^2 dp' d\Omega = p'^2 \frac{dp'}{dE'} dE' d\Omega \\ \Rightarrow \quad \rho(E') &= p'^2 \frac{dp'}{dE'} = p'^2 \frac{m}{p'} = m p' = \sqrt{2m^3 E'} \end{aligned} \quad (13.5)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad dw &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}' | W | \mathbf{p} \rangle|^2 \rho(E') d\Omega \Big|_{E'=E} = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}' | W | \mathbf{p} \rangle|^2 \Big|_{p=p'} \sqrt{2m^3 E} d\Omega \end{aligned} \quad (13.6)$$

Se N è il numero di particelle nel fascio, possiamo scrivere

$$\mathbf{F}_i = N \mathbf{J} \quad \text{e} \quad dn = N dw \quad (13.7)$$

con

$$\mathbf{J} = \frac{\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3 m} \quad (13.8)$$

Quindi la 13.4 dà

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\partial \sigma_{\text{tot}}}{\partial \Omega} = \frac{1}{|\mathbf{J}|} \frac{dw}{d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} (2\pi\hbar)^3 m^2 |\langle \mathbf{p}' | W(\mathbf{x}) | \mathbf{p} \rangle|^2 = \\ &= \frac{2\pi m^2}{\hbar} \left| \int \frac{d^3\mathbf{x}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} W(\mathbf{x}) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{x}} \right|^2 = \\ &= \frac{2\pi m^2}{\hbar} \left| \widehat{W}(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \right|^2 \end{aligned} \quad (13.9)$$

nota come **formula di Born**. \widehat{W} è la trasformata di Fourier del potenziale.

Osservazione. Se abbiamo uno scattering tra 2 particelle, *i.e.*, un problema a due corpi, che interagiscono attraverso un potenziale funzione della reciproca distanza $V(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|)$, nel sistema del centro di massa il problema si riduce a quello di una sola particella di massa μ in un potenziale centrale.

Supporremo ora che il potenziale $V(\mathbf{r})$ si annulli più rapidamente di $1/r$ (il potenziale coulombiano non si può trattare in questa approssimazione). L'equazione di Schrödinger per $r \rightarrow \infty$ è

$$\Delta\psi = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \psi \quad \Leftrightarrow \quad (\Delta + k^2)\psi = 0 \quad (13.10)$$

A grandi distanze dall'origine l'operatore laplaciano in coordinate sferiche assume la seguente forma ¹

$$\Delta\psi \sim \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \dots \quad (13.11)$$

Quindi per cui la soluzione dell'equazione di Schrödinger sarà tale che per $r \rightarrow \infty$

$$\psi \sim e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (13.12)$$

Guardiamo il flusso di corrente di probabilità \mathbf{J} .

$$dn = \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega = J_r r^2 d\Omega \quad (13.13)$$

Dalla definizione 3.4 della corrente di probabilità si ottiene

$$\begin{aligned} J_r = -\frac{\hbar}{2mi} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) &\Rightarrow J_r = \frac{\hbar k}{\mu} \frac{1}{r^2} |f(\theta, \phi)|^2 \\ &\Rightarrow dn = \frac{\hbar k}{\mu} |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega \end{aligned} \quad (13.14)$$

Con una sola particella $F_i = \hbar k / \mu$, e quindi la sezione d'urto differenziale è

$$\sigma(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (13.15)$$

In generale si cercano delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger : se esse hanno l'andamento di 13.12 all'infinito, allora la sezione d'urto differenziale è data dalla 13.15.

13.1 Approssimazione di Born: metodo di Lippmann-Schwinger

L'equazione di Schrödinger si può riscrivere come

$$(\Delta + k^2) \psi = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\mathbf{x}) \quad (13.16)$$

Ora affermo che se conosco una funzione $G(\mathbf{x})$ (funzione di Green) che soddisfi

$$(\Delta + k^2) G(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x}) \quad (13.17)$$

allora l'equazione

$$\psi(\mathbf{x}) = \psi_0(\mathbf{x}) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{x}' G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') V(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') \quad (13.18)$$

¹perchè?

(con $\psi_0(\mathbf{x})$ soluzione della particella libera) è equivalente all'equazione di Schrödinger. Infatti

$$\begin{aligned} (\Delta_{\mathbf{x}} + k^2) \psi(\mathbf{x}) &= \underbrace{(\Delta_{\mathbf{x}} + k^2) \psi_0(\mathbf{x})}_{=0} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{x}' \underbrace{(\Delta_{\mathbf{x}} + k^2) G(\mathbf{x} - \mathbf{x}')}_{=\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} V(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') = \\ &= \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (13.19)$$

Allora l'equazione di Schrödinger si può risolvere iterando:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}) &= \psi_0(\mathbf{x}) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{x}' G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') V(\mathbf{x}') \psi_0(\mathbf{x}') + \\ &\quad + \underbrace{\frac{4\mu^2}{\hbar^4} \int d^3\mathbf{x}' G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') V(\mathbf{x}') \int d^3\mathbf{x}'' G(\mathbf{x}' - \mathbf{x}'') V(\mathbf{x}'') \psi(\mathbf{x}'')}_{=O(V^2)} \end{aligned} \quad (13.20)$$

Se il potenziale è *piccolo*, in prima approssimazione ci fermiamo al primo ordine: in ciò consiste l'**approssimazione di Born**

Per noi $\psi_0(\mathbf{x})$ sarà la funzione d'onda *prima* dello scattering: scegliendo come direzione del fascio incidente l'asse z

$$\psi_0(\mathbf{x}) = e^{ikz} \quad (13.21)$$

La funzione di Green sarà²

$$G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \quad (13.22)$$

Si può verificare che questa funzione soddisfa...

Osservazione. Supponendo di essere molto lontani dalla regione in cui V è significativamente diverso da 0

$$\begin{aligned} |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| &= \left(\mathbf{x}^2 + \mathbf{x}'^2 - 2\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}' \right)^{1/2} = r \left(1 + \frac{\mathbf{x}'^2}{r^2} - 2\frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}'}{r^2} \right)^{1/2} = \\ &= r \left(1 - \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}'}{r^2} + \dots \right) = r + \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}'}{r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right) \end{aligned} \quad (13.23)$$

Possiamo affermare che nella $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, al denominatore possiamo sostituire l'approssimazione all'ordine 0 di $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$, mentre all'argomento dell'esponenziale dobbiamo tenere anche l'ordine successivo. Questo perchè l'esponenziale ha argomento puramente immaginario ed è quindi oscillante; esso è modulato dal reciproco di $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ che a ordine 0 è $1/r$

²Vedi Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, § 11.3.

La 13.20 viene così approssimata:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{x}) &= \psi_0(\mathbf{x}) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{x}' \left(-\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \right) V(\mathbf{x}') \psi_0(\mathbf{x}') \sim \\ &\sim e^{ikz} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{x}' V(\mathbf{x}') e^{i(kz' - \frac{\mathbf{x}\cdot\mathbf{x}'}{r})}\end{aligned}\quad (13.24)$$

dove si riconosce, secondo la 13.12

$$f(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{x}' V(\mathbf{x}') e^{i(kz' - \frac{\mathbf{x}\cdot\mathbf{x}'}{r})} \quad (13.25)$$

Possiamo anche scrivere

$$\begin{cases} \mathbf{k}_i = k \mathbf{e}_z = \frac{\mathbf{p}_i}{\hbar} \\ \mathbf{k}_f = k \mathbf{e}_r = k \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|} = \frac{\mathbf{p}_f}{\hbar} \end{cases} \quad (13.26)$$

per cui la $f(\theta, \phi)$ è

$$\begin{aligned}f(\theta, \phi) &= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{x}' e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f) \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') = \\ &= -\mu \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}} \int \frac{d^2\mathbf{x}'}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f) \cdot \mathbf{x}'} = -\mu \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}} \hat{V}(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i)\end{aligned}\quad (13.27)$$

Con questo metodo si ritrova esattamente la formula di Born 13.9 ottenuta applicando la regola d'oro di Fermi:

$$\sigma(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2 = \frac{2\pi\mu^2}{\hbar} \left| \hat{V}(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) \right|^2 \quad (13.28)$$

13.2 Potenziale di Yukawa

È un potenziale a corto raggio, mediato da particelle massive:

$$V(r) = -V_0 \frac{e^{-\alpha r}}{r} \quad \text{con } \alpha > 0 \quad (13.29)$$

Essendo un potenziale a simmetria sferica, applicare la 13.27 integrando in coordinate polari, posto $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$:

$$\begin{aligned}f(\theta, \phi) &= \frac{\mu V_0}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{e^{-\alpha r}}{r} e^{-iqr \cos\theta} = \\ &= \frac{\mu V_0}{\hbar^2} \int_0^\infty \frac{dr}{-iq} \int_0^\pi (-iqr \sin\theta) e^{-(\alpha+iq \cos\theta)r} = \\ &= \frac{i V_0 \mu}{q\hbar^2} \int_0^\infty dr \left(e^{-(\alpha-iq)r} - e^{-(\alpha+iq)r} \right) = -\frac{2V_0\mu}{\hbar^2} \frac{1}{\alpha^2 + q^2}\end{aligned}\quad (13.30)$$

Essendo $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ e (per la conservazione dell'energia) $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i| = k$

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2} ; \quad (13.31)$$

segue che la sezione d'urto differenziale è

$$\sigma(q) \equiv \sigma(\theta) = \frac{4 V_0^2 \mu^2}{\hbar^4} \frac{1}{[\alpha^2 + 4k^2 \sin^2(\frac{\theta}{2})]^2} \quad (13.32)$$

Potenziale coulombiano

Il metodo utilizzato fin qui richiedeva che il potenziale decrescesse più rapidamente di $1/r$ e quindi non è applicabile al potenziale coulombiano. Questo però può essere visto come un caso limite del potenziale di Yukawa:

$$V_{\text{Coulomb}} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} V_{\text{Yukawa}} \quad \text{con } V_0 = -e_1 e_2 = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \quad (13.33)$$

Vediamo se il limite vale anche per la sezione d'urto:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Coulomb}}(\theta) &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \sigma_{\text{Yukawa}}(\theta) = \frac{4\mu^2 e_1^2 e_2^2}{16\hbar^4 k^4 \sin^4(\frac{\theta}{2})} = \\ &= \frac{e_1^2 e_2^2}{16 E^2 \sin^4(\frac{\theta}{2})} \end{aligned} \quad (13.34)$$

in cui E è l'energia della particella. L'espressione per la sezione d'urto di scattering corrisponde alla formula classica.

Osservazione. L'approssimazione di Born è valida per alte energie ($k \gg 1$). Infatti, per $k \ll 1$, supponendo che il potenziale sia $V(r) \neq 0$ per $r < r_0$ (e V_0 valore medio del potenziale in questa regione),

$$\begin{aligned} f(\theta, \phi) &\sim \frac{\mu}{\hbar^2} V_0 r_0^2 \\ \Rightarrow 1 &\gg \left| \frac{2\mu}{\hbar^2} \int e^{ikx} \frac{V}{r} d^3\mathbf{x} \right| \sim \frac{\mu}{\hbar^2} V_0 r_0^2 \\ \Rightarrow V_0 &\ll \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2} \end{aligned} \quad (13.35)$$

V_0 dev'essere molto minore di un'energia che ha un ordine di grandezza di quella di uno stato legato in una buca di potenziale. Si vede quindi che l'approssimazione di Born non vale per i sistemi che abbiano stati legati.

13.3 Gradi di libertà interni

Prendiamo il caso di scattering tra due particelle in cui il potenziale dipenda da un qualche grado di libertà interno, *e.g.*, lo spin. Per esempio vediamo il caso di un potenziale del tipo

$$V(\mathbf{x}) = W(\mathbf{x}) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (13.36)$$

$f(\theta, \phi)$ avrà in sè anche le informazioni sui possibili valori iniziali e finali dello spin delle particelle. Indichiamo con $|\beta\rangle$ e $|\alpha\rangle$ la parte di spin dello stato iniziale e finale rispettivamente. L'ampiezza di scattering 13.27 diventa quindi un elemento di matrice

$$f_{\alpha\beta}(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{x} V(\mathbf{x})_{\alpha\beta} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \quad (13.37)$$

$$\text{in cui } V_{\alpha\beta} = \langle \alpha | V | \beta \rangle = W(\mathbf{x}) (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)_{\alpha\beta}$$

$f(\theta, \phi)$ rappresenta la *probabilità* di trovare il sistema nello stato $|\alpha\rangle$ dopo lo scattering se prima si trovava nello stato $|\beta\rangle$. La nuova sezione d'urto differenziale sarà dipendente da α e da β :

$$\sigma(\theta, \phi) \mapsto \sigma_{\alpha\beta}(\theta, \phi) = |f_{\alpha\beta}(\theta, \phi)|^2 \quad (13.38)$$

Osservazione. Nella base del momento angolare totale la matrice $f_{\alpha\beta}$ è diagonale, nel nostro caso.

Cose che potrebbero verificarsi in un esperimento:

- il rivelatore non è sensibile allo spin delle particelle \Rightarrow per trovare la sezione d'urto si somma sugli stati finali possibili, *i.e.*,

$$\sigma = \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha\beta} \quad ; \quad (13.39)$$

- se inizialmente il sistema si trova in uno stato misto³ dobbiamo mediare sugli stati iniziali, *i.e.*, se abbiamo una frazione ρ_{β} nello stato $|\beta\rangle$ allora

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta} \rho_{\beta} \sigma_{\alpha\beta} \quad (13.40)$$

La sezione d'urto si può scrivere in termini della matrice densità, in maniera più formale:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha} &= \sum_{\beta} \rho_{\beta} \sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\beta} \rho_{\beta} |f_{\alpha\beta}|^2 = \\ &= \sum_{\beta} f_{\alpha\beta} \rho_{\beta} f_{\beta\alpha}^{\dagger} \mapsto \sum_{\beta, \gamma} f_{\alpha\beta} \rho_{\beta\gamma} f_{\gamma\alpha}^{\dagger} = \\ &= \left(f \rho f^{\dagger} \right)_{\alpha\alpha} = \sigma_{\alpha} \end{aligned} \quad (13.41)$$

³Vedi capitolo 15

La sezione d'urto totale è quindi

$$\sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} = \text{tr} \left(f \rho f^{\dagger} \right) \quad (13.42)$$

Nell'esempio del potenziale 13.36, potrebbe convenire scegliere gli stati di spin come autostati dello spin totale \mathbf{S} :

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2) \quad \text{con } |\alpha\rangle, |\beta\rangle = |s, m_s\rangle \quad (13.43)$$

per cui (con $\alpha \mapsto (s, m_s)$ e $\beta \mapsto (s', m_{s'})$)

$$\begin{aligned} f_{(s, m_s), (s', m_{s'})}(\mathbf{q}) &= \\ &= \delta_{s, s'} \delta_{m_s, m_{s'}} \frac{\hbar^2}{2} [s(s+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)] \cdot \left(-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} W(\mathbf{x}) \right) \end{aligned} \quad (13.44)$$

e quindi, in questa base, la matrice f è diagonale e in particolare le sue entrate dipendono solo dal *modulo* dello spin totale.

14

Sistemi a due livelli

14.1 Perturbazione costante

Discutiamo sistemi la cui hamiltoniana sia rappresentabile da una matrice 2×2

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & A^* \\ A & E_2 \end{pmatrix} \quad (14.1)$$

Sistemi di questo tipo sono risolvibili esattamente; si trovano i seguenti autovalori ed autostati:

$$E_{\pm} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + |A|^2} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \Delta \quad (14.2a)$$

$$|\pm\rangle = \begin{pmatrix} -\frac{A^*}{\sqrt{2\Delta}} \frac{1}{\sqrt{\Delta \pm \frac{E_2 - E_1}{2}}} \\ \pm \sqrt{\frac{\Delta \pm \frac{E_2 - E_1}{2}}{2\Delta}} \end{pmatrix} \quad (14.2b)$$

Scriviamo l'hamiltoniana come somma

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & A^* \\ A & 0 \end{pmatrix} = H_0 + V \quad (14.3)$$

e supponiamo che $E_2 \geq E_1$; potremmo trattare il problema con la teoria delle perturbazioni con H_0 hamiltoniana del sistema imperturbato, la quale ha autovalori e autostati

$$E_-^{(0)} = E_1 \leftrightarrow |-\rangle^{(0)} = |1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad E_+^{(0)} = E_2 \leftrightarrow |+\rangle^{(0)} = |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (14.4)$$

Per A molto piccolo:

- $E_1 < E_2$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{\pm} &= \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \frac{E_2 - E_1}{2} \sqrt{1 + \frac{4|A|^2}{(E_2 - E_1)^2}} \sim \\ &\sim \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \frac{E_2 - E_1}{2} \left(1 + \frac{2|A|^2}{(E_2 - E_1)^2} \right) \\ \Rightarrow E_+ &\sim E_2 + \frac{|A|^2}{E_2 - E_1} \quad \text{e} \quad E_- = E_1 - \frac{|A|^2}{E_2 - E_1} \end{aligned} \quad (14.5a)$$

(correzioni **quadratiche** in A);

- $E_1 = E_2 = E$

$$E_{\pm} = E \pm |A| \quad (14.5b)$$

(correzioni **lineari** in A)

Abbiamo cioè che se la *perturbazione* è piccola lo splitting è maggiore nel caso degenerare.

Supponiamo che lo stato all'istante iniziale sia $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$, *i.e.*, si trovi in uno degli autostati di H_0 :

$$|\psi(0)\rangle = |1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |+\rangle\langle +|1\rangle + |-\rangle\langle -|1\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle 2|\psi(t)\rangle &= \langle 2|e^{-\frac{i}{\hbar}E_+t}|+\rangle\langle +|1\rangle + \langle 2|e^{-\frac{i}{\hbar}E_-t}|-\rangle\langle -|1\rangle = \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}E_+t} \left(-\frac{A}{2\Delta} \right) - e^{-\frac{i}{\hbar}E_-t} \left(\frac{A}{2\Delta} \right) = \\ &= ie^{-\frac{i}{\hbar}\frac{E_1+E_2}{2}t} \frac{A}{\Delta} \sin\left(\frac{\Delta}{\hbar}t\right) \end{aligned}$$

La probabilità che il sistema al tempo t si trovi nell'altro autostato di H_0 è quindi

$$P(|2\rangle, t) = |\langle 2|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{|A|^2}{\Delta^2} \sin^2\left(\frac{\Delta}{\hbar}t\right) \quad (14.6)$$

La 14.6 è detta **formula di Rabi**. Chiamando $\Delta\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$, si riscrive

$$P(|2\rangle, t) = \frac{\frac{4|A|^2}{\hbar^2}}{\Delta\omega + \frac{4|A|^2}{\hbar^2}} \sin^2\left(\sqrt{\Delta\omega^2 - \frac{4|A|^2}{\hbar^2}} \frac{t}{2}\right) \quad (14.7)$$

Il coefficiente che moltiplica il seno è la massima probabilità di transizione al variare del tempo. Tale valore è sempre ≤ 1 ; vale l'uguale nel caso in cui ci sia degenerazione dei livelli energetici dell'hamiltoniana imperturbata.

14.2 Perturbazione periodica

Discutiamo ora invece problemi in cui

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & A^* e^{-i\omega t} \\ A e^{i\omega t} & E_2 \end{pmatrix} \quad (14.8)$$

Anche in questo caso il problema è completamente risolvibile.

$$H |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \quad \text{con} \quad |\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a} = E_1 a + A^* e^{-i\omega t} b \\ i\hbar \dot{b} = A e^{i\omega t} a + E_2 b \end{cases} \quad (14.9)$$

Possiamo fare la sostituzione

$$\begin{cases} a = \tilde{a} e^{i\omega_a t} \\ b = \tilde{b} e^{i\omega_b t} \end{cases}$$

e scegliendo $\omega_{a,b}$ in modo che $\omega_a = \omega_b - \omega$ tutti i termini esponenziali si semplificano in entrambe le equazioni; ad esempio, con $\omega_b = \omega/2$ e $\omega_a = -\omega/2$ si ottiene

$$\begin{cases} i\hbar \dot{\tilde{a}} = \left(E_1 - \frac{\hbar\omega}{2}\right) \tilde{a} + A^* \tilde{b} \\ i\hbar \dot{\tilde{b}} = A \tilde{a} + \left(E_2 + \frac{\hbar\omega}{2}\right) \tilde{b} \end{cases} \quad (14.10)$$

i.e., il problema è stato ridotto a quello della sezione precedente con hamiltoniana H in 14.1:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\tilde{a}} \\ \dot{\tilde{b}} \end{pmatrix} = H \begin{pmatrix} \tilde{a} \\ \tilde{b} \end{pmatrix} \quad (14.11)$$

sostituendo

$$\begin{aligned} E_1 &\mapsto E_1 - \frac{\hbar\omega}{2} \\ E_2 &\mapsto E_2 + \frac{\hbar\omega}{2} \\ \Rightarrow \quad \Delta\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} &\mapsto \frac{E_2 - E_1 + \hbar\omega}{\hbar} = \Delta\omega + \omega \end{aligned} \quad (14.12)$$

La formula di Rabi diventa

$$P(|2\rangle, t) = \frac{\frac{4|A|^2}{\hbar^2}}{(\Delta\omega + \omega)^2 + \frac{4|A|^2}{\hbar^2}} \sin^2 \left(\sqrt{(\Delta\omega + \omega)^2 + \frac{4|A|^2}{\hbar^2}} \frac{t}{2} \right) \quad (14.13)$$

In meccanica quantistica abbiamo due tipi di probabilità a combinarsi:

- (i) quella intrinseca della meccanica quantistica;
- (ii) quella legata all'ignoranza sulla condizione iniziale del sistema.

15.1 Matrice Densità

Immaginiamo di avere un problema in cui lo stato iniziale non è ben definito ma ci sono diversi stati con una certa probabilità, *e.g.*, un numero molto grande di particelle caratterizzate da un certo numero di stati $|\psi_i\rangle$. Se diciamo P_i la probabilità del sistema di trovarsi nello stato $|\psi_i\rangle$ (o, nell'esempio, la frazione di particelle che sono nello stato $|\psi_i\rangle$), dovremo avere

$$\sum_i P_i = 1 \quad (15.1)$$

Il valore medio di un'osservabile A sarà

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle \quad (15.2)$$

i.e., una media pesata dei valori di aspettazione di A sugli stati $|\psi_i\rangle$.

Definizione 15.1. La *matrice densità* è l'operatore

$$\rho = \sum_i P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (15.3)$$

L'elemento di matrice dell'operatore ρ sulla base $\{|n\rangle\}$ è

$$\rho_{nm} = \langle n | \left(\sum_i P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \right) | m \rangle = \sum_i P_i \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | m \rangle \quad (15.4)$$

La matrice densità ha traccia unitaria:

$$\begin{aligned} \text{tr} \rho &= \sum_n \rho_n = \sum_{n,i} P_i \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | n \rangle = \sum_i P_i \langle \psi_i | \left(\sum_n | n \rangle \langle n | \right) | \psi_i \rangle = \\ &= \sum_i P_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1 \end{aligned} \quad (15.5)$$

Il valor medio di un'osservabile A si può anche scrivere, in termini di matrice densità, come $\langle A \rangle = \text{tr}(\rho A)$, infatti

$$\begin{aligned} \text{tr}(\rho A) &= \sum_n \langle n | \rho A | n \rangle = \sum_{n,i} P_i \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | A | n \rangle = \\ &= \sum_i P_i \sum_n \langle \psi_i | A | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle = \sum_i P_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle = \langle A \rangle \end{aligned} \quad (15.6)$$

Definizione 15.2 (Stato puro e stato misto). Se lo stato $|\psi\rangle$ caratterizzante il sistema è unico esso viene detto *stato puro*; se vi sono più stati $|\psi_i\rangle$, con qualche $P_i \neq 0$, allora si parla di *stato misto*.

Osservazione. Per uno stato puro esiste sempre una base in cui $\rho = \text{diag}(0, \dots, 0, 1, 0, \dots)$, mentre per uno stato misto esiste una base in cui $\rho = \text{diag}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n, \dots)$. Nel primo caso si ha $\text{tr}(\rho^2) = 1$. Nel secondo invece si ha $\text{tr}(\rho^2) = \sum_n \rho_n^2 = \sum_n P_n^2 < (\sum_n P_n)^2 = 1$.

15.2 Esempi

Esperimento di Stern e Gerlach

Costruiamo un apparato di Stern e Gerlach per polarizzare un fascio di particelle, e.g., selezionare le particelle con spin $S_z = +\hbar/2$; siamo in condizione di stato puro:

$$|\psi\rangle = |+\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

La matrice densità sarà pertanto

$$\rho = |+\rangle \langle +| = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (15.7)$$

Supponiamo stavolta di avere un fascio *non* polarizzato, i.e., avere 1/2 delle particelle nello stato $|+\rangle$ e 1/2 nello stato $|-\rangle$: la matrice densità è quindi

$$\rho = \frac{1}{2} |+\rangle \langle +| + \frac{1}{2} |-\rangle \langle -| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (15.8)$$

Se un fascio non è polarizzato il valor medio dello spin lungo una qualsiasi direzione è 0; in termini di matrice densità:

$$\langle S_i \rangle = \text{tr}(\rho S_i) = \frac{\hbar}{2} \text{tr}(\rho \sigma_i) = \frac{\hbar}{4} \text{tr}(\sigma_i) = 0 \quad \forall i \quad (15.9)$$

poiché tutte le matrici di Pauli hanno traccia nulla.

Ora consideriamo un fascio in cui siano mescolati stati non ortogonali tra loro, *e.g.*, un fascio in cui $P(|+\rangle) = 1/2$ e $P(|+\rangle_x) = 1/2$.

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{2} (|+\rangle\langle+| + |+\rangle_x\langle+_x|) = \frac{1}{2} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \right] = \\ &= \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3/4 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (15.10)$$

Statistica di Boltzmann

Sistema a temperatura T : il *peso* dello stato con energia E_n è

$$P_n = \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}} \quad \Rightarrow \quad \sum_n P_n = 1 \quad (15.11)$$

Se $|n\rangle$ è lo stato con energia E_n e la collezione dei $|n\rangle$ costituisce una base, ρ , su questa base, è diagonale: $P_n = \rho_{nn} = \langle n | \rho | n \rangle$. Possiamo scrivere

$$\rho = \frac{e^{-H/kT}}{\text{tr}(e^{-H/kT})} \quad (15.12)$$

$$\text{tr}(e^{-H/kT}) = \sum_n \langle n | e^{-H/kT} | n \rangle = \sum_n \langle n | e^{-E_n/kT} | n \rangle = \sum_n e^{-E_n/kT} \quad (15.13)$$

Quindi il valore medio di un'osservabile A è

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \text{tr}(\rho A) = \frac{\text{tr}(e^{-H/kT} A)}{\text{tr}(e^{-H/kT})} = \\ &= \frac{\sum_n e^{-H/kT} \langle n | A | n \rangle}{\sum_n e^{-E_n/kT}} \end{aligned} \quad (15.14)$$

Esempio 15.1. Particella di spin $1/2$ a temperatura T in un campo magnetico $\mathbf{B} = B \mathbf{e}_z$. L'hamiltoniana del sistema è $H = (\mu/\hbar) B S_z$, gli autostati sono $|\pm\rangle$, aventi energie $E_{\pm} = \pm\mu B/2$. Qual è il valore medio dello spin?

$$\langle S_{x,y} \rangle \simeq \sum_{a=\pm} \langle a | S_{x,y} | a \rangle e^{-E_a/kT} \quad (15.15)$$

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= \frac{\langle + | S_z | + \rangle e^{-E_+/kT} + \langle - | S_z | - \rangle e^{-E_-/kT}}{e^{-E_+/kT} + e^{-E_-/kT}} = \\ &= \frac{\hbar}{2} \frac{e^{-\mu B/(2kT)} - e^{\mu B/(2kT)}}{e^{-\mu B/(2kT)} + e^{\mu B/(2kT)}} = -\frac{\hbar}{2} \tanh \left(\frac{\mu B}{2kT} \right) \end{aligned} \quad (15.16)$$

16

Approssimazione WKB

Il limite classico di un problema quantistico si può ottenere per $\hbar \rightarrow 0$. \hbar è un parametro *piccolo* che entra nelle correzioni quantistiche.

Il metodo *WKB* (da Wentzel, Kramers, Brillouin) è utile in certi casi per ottenere una stima delle energie o dell'effetto tunnel. Consiste nello scrivere le soluzioni dell'equazione di Schrödinger in serie di potenze di \hbar e nel tenere i primi termini di questa espansione.

16.1 Soluzione

Cercheremo soluzioni di questa forma:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sigma(\mathbf{x}, t)\right) \quad (16.1)$$

con σ funzione complessa. Di ψ , espressa in questa forma, scriviamo il laplaciano:

$$\begin{aligned} \Delta\psi &= \nabla \cdot \nabla \left(e^{\frac{i}{\hbar} \sigma} \right) = \frac{i}{\hbar} \nabla \cdot \left(e^{\frac{i}{\hbar} \sigma} \nabla \sigma \right) = \\ &= \left[\frac{i}{\hbar} \Delta\sigma - \frac{1}{\hbar^2} (\nabla\sigma)^2 \right] \psi \end{aligned} \quad (16.2)$$

L'equazione di Schrödinger stazionaria diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi = [E - V(\mathbf{x})]\psi \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{1}{2m} (\nabla\sigma)^2 - \frac{i\hbar}{2m} \Delta\sigma = E - V(\mathbf{x})} \quad (16.3)$$

Ora espandiamo σ in serie di potenze di \hbar

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i} \sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2 + \dots \quad (16.4)$$

e poi risolvere per ciascun termine σ_k . All'ordine 0:

$$\frac{1}{2m} (\nabla\sigma_0)^2 = E - V(\mathbf{x}) \quad (16.5)$$

D'ora in poi per semplicità trattiamo solo il caso monodimensionale.

$$\sigma'_0 = \pm \sqrt{2m(E - V(x))} \Rightarrow \sigma_0 = \pm \int \sqrt{2m(E - V(x))} dx = \pm \int p(x) dx \quad (16.6)$$

Al primo ordine in \hbar :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} 2 \frac{\hbar}{i} \sigma'_0 \sigma'_1 - \sigma''_0 &= 0 \\ \Rightarrow \sigma'_1 &= -\frac{1}{2} \frac{\sigma''_0}{\sigma'_0} = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \log(\sigma'_0) \\ \Rightarrow \sigma_1 &= -\frac{1}{2} \log(\sigma'_0) = -\frac{1}{2} \log(p(x)) \end{aligned} \quad (16.7)$$

Arrestandoci a quest'ordine di approssimazione la soluzione dell'equazione di Schrödinger è

$$\boxed{\psi(x) \simeq e^{\sigma_1} e^{\frac{i}{\hbar} \sigma_0} = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right)} \quad (16.8)$$

in cui $p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$ è il momento classico.

Un caso particolare è, ad esempio, la particella libera, per cui questa è la soluzione esatta (p è una costante dipendente da E):

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{2mE}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int \sqrt{2mE} dx\right) = A(E) e^{\pm \frac{i}{\hbar} p x} \quad (16.9)$$

Osservazione. Il moto classico è ammesso nella regione in cui $V(x) < E$: i *turning points* corrispondono ai punti in cui $E = V(x)$, i.e., $p(x) = 0$. Nell'approssimazione fatta fin qui, questi punti sono singolari per la funzione d'onda 16.8: si sottolinea quindi che il metodo è valido *solo* lontano dai punti di inversione del moto.

Altra osservazione che si può fare è la seguente: la (densità di) probabilità di trovare una particella nel punto x è data dal modulo quadro della funzione d'onda, i.e.,

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2 \simeq \frac{|c|^2}{|p(x)|} = \frac{|c|^2}{m |v(x)|}; \quad (16.10)$$

essa è inversamente proporzionale alla velocità della particella, il ché torna con l'intuizione classica.

Domanda. Quando è valida l'approssimazione fatta? Vale se il primo termine trascurato è molto minore dell'ultimo che viene tenuto in considerazione (i.e., se ha senso risolvere l'equazione 16.3 approssimandola con la 16.5):

$$\begin{aligned} \left| \frac{-i\hbar}{2m} \sigma''_0 \right| &\ll \left| \frac{1}{2m} (\sigma'_0)^2 \right| \Rightarrow \left| \hbar \frac{\sigma''_0}{(\sigma'_0)^2} \right| \ll 1 \\ \Rightarrow \left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{\sigma'_0} \right) \right| &= \left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{p(x)} \right) \right| \simeq \left| \frac{d}{dx} \lambda_{\text{De Broglie}}(x) \right| \ll 1 \end{aligned} \quad (16.11)$$

i.e., la lunghezza d'onda (di De Broglie) della particella varia poco nello spazio.

Nella zona dove il moto classico è proibito, la funzione $p(x)$ è puramente immaginaria quindi l'esponente in 16.8 è reale:

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(\pm \frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx\right) \quad (16.12)$$

Il problema è come si possano raccordare le soluzioni dalla regione *inaccessibile* a quella *accessibile* o viceversa, *i.e.*, dobbiamo capire come attraversare il punto di singolarità del turning point.

16.2 Condizioni di raccordo

Nei punti di inversione se il potenziale è sufficientemente regolare possiamo approssimarlo con la retta tangente. Nelle regioni in cui si raccordano le soluzioni tra regioni accessibile e inaccessibile, le soluzioni sono combinazioni delle **funzioni di Airy** (che risolvono l'equazione di Schrödinger con un potenziale lineare). Facendo uso di queste funzioni si trovano delle buone condizioni di raccordo¹. Utilizziamo però un altro metodo.

Prendiamo ad esempio il caso in figura Le soluzioni sono

$$I) \quad \psi_1(x) = \frac{c_1}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx\right) \quad (16.13a)$$

$$II) \quad \psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left[b_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right) + b_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right) \right] \quad (16.13b)$$

$$III) \quad \psi_3(x) = \frac{c_2}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx\right) \quad (16.13c)$$

I turning points sono $x_0 = a$ e $x_0 = b$; nell'intorno di questi due punti, come detto sopra, possiamo risolvere per un potenziale lineare:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' = [E - V(x)] \psi \simeq \left[E - \left(V(x_0) + \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x_0} (x - x_0) \right) \right] \psi = F_0 (x - x_0) \psi \quad (16.14)$$

dove F_0 è la derivata di V nel punto x_0 (che sarà una volta a , un'altra b) cambiata di segno: rappresenta la forza classica che la particella sperimenta nel punto di inversione.

Ma nell'intorno di tali punti vale anche l'approssimazione

$$p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]} \simeq \sqrt{2m F_0 (x - x_0)} \quad (16.15)$$

¹Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*; Jun John Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*.

Osservazione. $F_0 = F_a > 0$ in $x_0 = a$, quindi la radice è reale per $x > a$ e immaginaria per $x < a$; viceversa succede per $x_0 = b$ ($F_0 = F_b < 0$): radice reale per $x < b$, immaginaria per $x > b$.

Cerchiamo, per il momento, solo le condizioni di raccordo in $x_0 = b$. Per ψ_3 possiamo fare l'approssimazione

$$\psi_3(x) = \frac{c_2}{2(2m|F_b|(x-b))^{1/4}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_b^x \sqrt{2m|F_b|(x-b)} dx\right) \quad (16.16)$$

Il trucco che utilizziamo per *scavalcare* il punto di singolarità è *passare al campo complesso*: l'equazione differenziale da risolvere vale anche in \mathbb{C} , ha le stesse proprietà; questo ci permette però di passare da un punto sull'asse reale a destra di b ad un punto diametralmente opposto senza tuttavia passarci sopra (il che farebbe andare all'infinito la funzione d'onda). Possiamo ad esempio muoverci su una semicirconferenza parametrizzata da un angolo ϕ che va da 0 a $\pm\pi$ (+ se si gira *sopra* la singolarità, - viceversa, come mostrato in figura ...): così passiamo dalla regione $x > b$ proibita per il moto classico, alla regione classicamente ammessa. Si ha, con $(x-b) = |x-b| e^{i\phi}$:

$$\phi = 0 \mapsto \phi = \pm\pi \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \sqrt{x-b} \mapsto \sqrt{|x-b|} e^{\pm i\pi/2} = \pm i \sqrt{|x-b|} \\ (x-b)^{1/4} \mapsto |x-b|^{1/4} e^{\pm i\pi/4} \end{cases} \quad (16.17)$$

da cui si ottiene anche

$$\psi_3 \mapsto \frac{c_2}{2} e^{\mp i\pi/4} \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(\mp \frac{i}{\hbar} \int_b^x p dx\right) \quad (16.18)$$

Osserviamo che il coefficiente di ψ_3 diventa il coefficiente b_2 (quello che moltiplica l'esponenziale con il -, in ψ_2) passando sopra la singolarità, e si trasforma in b_1 passando sotto. Più esplicitamente

$$b_1 = \frac{c_2}{2} e^{-i\pi/4} \quad \text{e} \quad b_2 = \frac{c_2}{2} e^{i\pi/4} \quad (16.19)$$

il che implica che a funzione d'onda nella regione II si possa scrivere come

$$\begin{aligned} \psi_2(x) &= \frac{c_2}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p(x) dx + \frac{\pi}{4}\right) = \\ &= \frac{c_2}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \left| \int_b^x p(x) dx \right| - \frac{\pi}{4}\right) \end{aligned} \quad (16.20)$$

(possiamo scriverla in questa forma per sottolineare che se scegliamo b come estremo inferiore di integrazione e siamo nella regione $a < x < b$, l'integrale risulta negativo).

Ora possiamo applicare lo stesso ragionamento per passare dalla sinistra alla destra

di a . In questo caso la soluzione per $a < x < b$, raccordata con quella per $x < a$, risulta

$$\psi_2(x) = \frac{c_1}{\sqrt{p(x)}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int p(x) dx - \frac{\pi}{4} \right) \quad (16.21)$$

Le due espressioni 16.20 e 16.21 devono necessariamente coincidere: questo ci darà le condizioni sui possibili valori dell'energia (attraverso la condizione sull'integrale di $p(x)$) e sui coefficienti c_1 e c_2 .

Confrontiamo gli argomenti del coseni nelle due espressioni tenendo conto che $\cos(x + n\pi) = (-1)^n \cos(x)$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \int_a^x p dx - \frac{\pi}{4} &= \frac{1}{\hbar} \int_b^x p dx + \frac{\pi}{4} + \underbrace{\frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx - \frac{\pi}{2}}_{n\pi} = \\ &= \frac{1}{\hbar} \int_b^x p dx + \frac{\pi}{4} + n\pi \end{aligned} \quad (16.22)$$

Le due condizioni che si ricavano, pertanto, sono

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx = \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{e} \quad c_1 = (-1)^n c_2 \quad (16.23)$$

L'integrale da a a b non è altro che metà dell'integrale sull'orbita chiusa, perciò si può scrivere

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint p(x) dx = n + \frac{1}{2} \quad (16.24)$$

Per grandi numeri quantici si ritrova la regola di quantizzazione di Sommerfeld.

Raccordo con una barriera infinita

Prendiamo il caso in cui nel punto X_0 ci sia una barriera infinita e, diciamo, il moto è consentito solo per $x > x_0$: la funzione d'onda sarà, versosimilmente,

$$\psi(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \leq x_0 \\ \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x) dx \right) & \text{per } x > x_0 \end{cases} \quad (16.25)$$

16.3 Effetto tunnel

Risolviamo ora col metodo WKB il problema di un urto contro un potenziale come quello in figura ..., *i.e.*, cerchiamo coefficienti di trasmissione e di riflessione.

I punti a e b in cui il potenziale eguaglia l'energia della particella incidente sono ancora punti di inversione ma di orbite aperte: supponendo che la particella arrivi da sinistra, a è il punto in cui, classicamente, la particella dovrebbe fermarsi dopo

aver rallentato più o meno lentamente e invertire il suo moto allontanandosi infinitamente da a verso sinistra. Lo stesso avverrebbe in b per una particella che arrivi da destra del *dosso*, in maniera quasi speculare. Classicamente non è ammesso che una particella incidente da sinistra possa trovarsi successivamente a destra del dosso, poiché la regione II è proibita al moto. Dal punto di vista quantistico invece le due regioni classicamente ammesse sono tra loro *connesse*, pur con un'energia della particella in arrivo più bassa del gradino, per l'effetto tunnel. Non si può dunque, in questo caso, fare un'analogia con la meccanica classica.

Cominciamo col dire che se la particella arriva da sinistra, la soluzione nella regione III avrà la forma

$$\psi_3(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x) dx + \frac{i\pi}{4} \right) \quad (16.26)$$

cioè l'onda trasmessa muoverà verso destra (non essendoci particelle in arrivo dalla destra del dosso). La fase aggiuntiva di $\pi/4$ è puramente convenzionale.

Ora dobbiamo raccordare la soluzione dalla regione $x > b$ alla regione $a < x < b$. Appliciamo (al contrario) la 16.21:

$$\begin{aligned} \psi_2(x) &= \frac{c}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left(\frac{1}{\hbar} \left| \int_b^x p(x) dx \right| \right) = \\ &= \frac{c}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left(\frac{1}{\hbar} \left| \int_b^a p(x) dx \right| \right) \exp \left(\frac{1}{\hbar} \left| \int_x^a p(x) dx \right| \right) \end{aligned} \quad (16.27)$$

Raccordando questa con la regione I usando la 16.20 si ha

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= \frac{2c}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^b p(x) dx \right|} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x) dx - \frac{\pi}{4} \right) = \\ &= \frac{c}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^b p(x) dx \right|} \left[\exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_x^a p(x) dx - \frac{i\pi}{4} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_x^a p(x) dx + \frac{i\pi}{4} \right) \right] \end{aligned} \quad (16.28)$$

i.e., la somma di un'onda che muove verso destra (onda incidente) e una retrograda (onda riflessa): il coefficiente di trasmissione è quindi

$$T = \left| \frac{J_{\text{trasm}}}{J_{\text{inc}}} \right| = \frac{|c|^2}{|c|^2 \exp \left(\frac{2}{\hbar} \left| \int_a^b p(x) dx \right| \right)} = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p(x)| dx} \quad (16.29)$$

Osservazione. Abbiamo detto che il limite classico si può ottenere per $\hbar \rightarrow 0$; per il presente problema si ottiene

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} T = 0 \quad (16.30)$$

che è appunto quanto avviene classicamente: una particella non è in grado di scavalcare il dosso.

Osservazione. Altra cosa da notare è che il coefficiente di riflessione risulta

$$R = \left| \frac{J_{\text{rifl}}}{J_{\text{inc}}} \right| = 1 \quad (16.31)$$

il che comporta, insieme alla 16.29, $R + T > 1$.

16.4 Esempi

Oscillatore armonico

Per un potenziale $V(x) = (m\omega^2 x^2)/2$, classicamente abbiamo $x = x_0 \cos(\omega t)$, energia $E = (m\omega^2 x_0^2)/2$ (l'ampiezza di oscillazione è x_0 e i punti di inversione sono quindi $x = \pm x_0$). Applicando la 16.24 si ottiene

$$\begin{aligned} \oint p(x) dx &= 2 \int_{-x_0}^{x_0} \sqrt{2m \left(E - \frac{m\omega^2}{2} x^2(t) \right)} \underbrace{\dot{x} dt}_{dx} = \pi m \omega x_0^2 = \\ &= \frac{2\pi E}{\omega} = 2\pi \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \Rightarrow \quad E = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (16.32)$$

che è anche il risultato esatto.

Mezzo oscillatore armonico

Prendiamo ora un oscillatore armonico vincolato a restare nella regione per $x > 0$ da una barriera infinita di potenziale:

$$V(x) = \begin{cases} \frac{m\omega^2}{2} x^2 & \text{per } x > 0 \\ +\infty & \text{per } x \leq 0 \end{cases} \quad (16.33)$$

In $x = 0$ dobbiamo imporre che la condizione 16.25. Per raccordare la soluzione nell'altro punto di inversione b , invece, dobbiamo applicare la 16.20. Queste condizioni ci danno

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \int_b^0 p dx + \frac{\pi}{4} &= \frac{\pi}{2} - n\pi \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\hbar} \int_0^b p dx = \pi \left(n - \frac{1}{4} \right) \\ &\Rightarrow \quad E = \hbar \omega \left(2n - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (16.34)$$

(l'ultimo integrale si può vedere come $1/4$ dell'integrale sull'orbita chiusa del caso precedente -oscillatore armonico intero-).

Osservazione. Anche qui il risultato ottenuto è quello esatto. Le energie del *mezzo* oscillatore armonico sono le stesse energie di 16.32 in cui n assume solo valori dispari. Le autofunzioni che risolvono questo problema sono le stesse: un polinomio di Hermite H_n per una gaussiana; tra tutte queste dobbiamo scegliere quelle con uno zero nell'origine, *i.e.*, tutte le soluzioni con n (grado del polinomio di Hermite) dispari.

Decadimento α

Il metodo WKB può essere applicato anche alla stima della probabilità di decadimento α di un nucleo.

Nel modello di Gamow la particella α (nucleo di He) si muove in un potenziale di questo tipo:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{per } r < r_1 \\ V_{\text{Coul}}(r) & \text{per } r > r_1 \end{cases} \quad \text{con } V_0 > 0 \quad (16.35)$$

Per piccole distanze dal nucleo la particella α è confinata in una buca di potenziale, mentre per distanze più grandi essa risente solo della repulsione coulombiana del nucleo. Il potenziale coulombiano sarà

$$V_{\text{Coul}}(r) = \frac{2Z q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = 2Z \frac{e^2}{r} \quad (16.36)$$

Supponiamo la particella α abbia un'energia $E > 0$, per cui il moto classico è possibile in due regioni: $r < r_1$ ed $r > r_2$, dove r_2 è il punto tale che $E = V_{\text{Coul}}(r_2)$; quantisticamente la particella può uscire dalla buca per effetto tunnel e venire respinta dal nucleo fino all'infinito.

Come visto sopra possiamo scrivere il coefficiente di riflessione come

$$T \simeq e^{-2\gamma} \quad \text{con } \gamma = \frac{1}{\hbar} \int_a^b |p(x)| dx \quad (16.37)$$

Nel nostro caso $a = r_1$ e $b = r_2$:

$$\begin{aligned} \gamma(E) &= \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m(V_{\text{Coul}}(r) - E)} dr = \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m \left(\frac{2Ze^2}{r_2} \frac{r_2}{r} - E \right)} = \\ &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \int_{r_1}^{r_2} dr \sqrt{\frac{r_2}{r} - 1} = \\ &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \left[r_2 \arccos \sqrt{\frac{r_1}{r_2}} - \sqrt{r_1(r_2 - r_1)} \right] \end{aligned} \quad (16.38)$$

17

Quantizzazione del campo elettromagnetico

In questo capitolo verranno utilizzate unità di misura in cui la forza elettrostatica tra due cariche è data da

$$F_{\text{Coul}} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi r^2} \quad (17.1)$$

i.e., $\varepsilon_0 = 1$.

Sappiamo che qualsiasi radiazione elettromagnetica, come la luce, ha natura corpuscolare e ondulatoria. I corpuscoli che costituiscono la luce sono i fotoni. Ma cos'è un fotone dal punto di vista quantistico?

17.1 Campo e-m come collezione di oscillatori armonici

Il campo elettromagnetico nel vuoto è completamente descritto dalle seguenti quattro equazioni ¹

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (17.2a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (17.2b)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (17.2c)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (17.2d)$$

Come già visto nel capitolo 12 possiamo poi riscrivere \mathbf{E} e \mathbf{B} in termini di potenziali vettore \mathbf{A} e scalare U . I campi sono poi invarianti rispetto a trasformazioni di gauge, *i.e.*, del tipo di 12.9. Qui possiamo scegliere un gauge in cui $U = 0$; una volta ottenuto questo risultato si possono ancora effettuare trasformazioni di gauge senza tuttavia variare il potenziale U : possiamo scegliere trasformazioni in cui $\Lambda = \Lambda(\mathbf{x})$,

¹Nelle nuove unità di misura il campo elettrico e quello magnetico hanno le *stesse dimensioni*. Questa scelta è conveniente anche per un'eventuale descrizione relativistica, in cui $x^0 = c \cdot t$ è una coordinata dello spazio-tempo: nelle equazioni di Maxwell la derivazione rispetto al tempo viene sostituita dalla derivazione rispetto a questa coordinata x^0 .

i.e., $\partial \Lambda / \partial t = 0$.

Vediamo quindi che le 12.2 diventano

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (17.3)$$

In questo modo la 17.2b e la 17.2d sono entrambe soddisfatte. Se poi scegliamo un gauge in cui $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, allora è soddisfatta anche la 17.2a. Rimane quindi da risolvere la 17.2c:

$$\Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} \quad (17.4)$$

i.e., l'equazione delle onde². Una soluzione particolare è l'onda piana:

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)_{\mathbf{k}r} = A_{\mathbf{k}r} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega_k t)} + A_{\mathbf{k}r}^* \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega_k t)} \quad (17.5)$$

dove, perché sia soddisfatta $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ deve valere che $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} \perp \mathbf{k}$. Se \mathbf{k} è il vettore d'onda, $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r}$ è uno dei due versori ortogonali che giacciono sul piano parallelo al fronte d'onda (a cui \mathbf{k} è ortogonale): $r = 1, 2$ indica quale dei due sia il versore di polarizzazione. Si ricorda che la **relazione di dispersione** $\omega(\mathbf{k})$ è

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(k) = \omega_k = c k = c |\mathbf{k}| \quad (17.6)$$

Classicamente \mathbf{k} è un vettore che varia con continuità e la soluzione generica per il potenziale vettore sarebbe una combinazione lineare di soluzioni $\mathbf{A}_{\mathbf{k}r}$:

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \sum_r \int d^3 \mathbf{k} g_r(\mathbf{k}) \mathbf{A}_{\mathbf{k}r}(\mathbf{x}, t) \quad (17.7)$$

Se chiudiamo la radiazione in una scatola cubica di lato L , il vettore \mathbf{k} risulta essere quantizzato:

$$\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \quad (17.8)$$

Pertanto la generica soluzione diventerà una somma sui possibili valori di \mathbf{k} ed r :

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}, r} \left(A_{\mathbf{k}r} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega_k t)} + A_{\mathbf{k}r}^* \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega_k t)} \right) \quad (17.9)$$

Ora introduciamo degli oggetti

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}r}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} \quad (17.10)$$

²É stata sfruttata l'identità generale, per un campo vettoriale \mathbf{v} ,

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{v}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \Delta \mathbf{v}$$

in cui $V = L^3$ è il volume della scatola. È sotto la proprietà di ortogonalità

$$\int d^3\mathbf{x} \mathbf{u}_{\mathbf{k}r}^* \mathbf{u}_{\mathbf{k}'r'} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{rr'} \quad (17.11)$$

Osservazione. Si ha che $\mathbf{u}_{\mathbf{k}r}^* = \mathbf{u}_{-\mathbf{k}r}$ e quindi

$$\int d^3\mathbf{x} \mathbf{u}_{\mathbf{k}r} \mathbf{u}_{\mathbf{k}'r'} = \delta_{\mathbf{k},-\mathbf{k}'} \delta_{rr'} \quad (17.12)$$

Ora ridefiniamo le ampiezze $A_{\mathbf{k}r}$ in modo da poter scrivere

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) &= \sum_{\mathbf{k}, r} \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\omega_k}} (a_{\mathbf{k}r} \mathbf{u}_{\mathbf{k}r} e^{-i\omega_k t} + a_{\mathbf{k}r}^* \mathbf{u}_{\mathbf{k}r}^* e^{i\omega_k t}) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}, r} \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\omega_k}} (c_{\mathbf{k}r} \mathbf{u}_{\mathbf{k}r} + c_{\mathbf{k}r}^* \mathbf{u}_{\mathbf{k}r}^*) \end{aligned} \quad (17.13)$$

Osservazione. La dipendenza dal tempo è inglobata nei coefficienti $c_{\mathbf{k}r}$.

Vediamo anche che i coefficienti $c_{\mathbf{k}r} = a_{\mathbf{k}r} e^{-i\omega_k t}$ soddisfano l'equazione dell'oscillatore armonico $\ddot{c}_{\mathbf{k}r} = -\omega_k^2 c_{\mathbf{k}r}$.

Abbiamo quindi sostituito la quantità vettoriale \mathbf{A} con una particolare espansione in serie: se \mathbf{A} soddisfa le equazioni di Maxwell, i coefficienti della serie soddisfano quella dell'oscillatore armonico.

Hamiltoniana del campo elettromagnetico

A questo punto possiamo scrivere l'hamiltoniana: la densità di energia dovuta al campo elettromagnetico è data da $(E^2 + B^2)/2$, quindi l'energia totale (*i.e.*, l'hamiltoniana) sarà

$$H = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) \quad (17.14)$$

Dalle 17.3 e 17.9 abbiamo

$$\mathbf{E} = \sum_{\mathbf{k}, r} \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\omega_k}} \frac{i\omega_k}{c} (a_{\mathbf{k}r} e^{-i\omega_k t} \mathbf{u}_{\mathbf{k}r} - a_{\mathbf{k}r}^* e^{i\omega_k t} \mathbf{u}_{\mathbf{k}r}^*) \quad (17.15a)$$

$$\mathbf{B} = \sum_{\mathbf{k}, t} \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\omega_k}} i\mathbf{k} \times (a_{\mathbf{k}t} e^{-i\omega_k t} \mathbf{u}_{\mathbf{k}t} - a_{\mathbf{k}t}^* e^{i\omega_k t} \mathbf{u}_{\mathbf{k}t}^*) \quad (17.15b)$$

Da qui possiamo scrivere i quadrati dei campi elettrici e, tenendo conto della proprietà 17.11 per i vettori $\mathbf{u}_{\mathbf{k}r}$ e dell'osservazione fatta successivamente, se ne posso-

no calcolare gli integrali sfruttando diverse semplificazioni:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} \mathbf{E}^2 &= \\ &= \frac{\hbar c^2}{4} \sum_{\mathbf{k}, r} \underbrace{\frac{\omega_k}{c^2}}_{=k^2/\omega_k} [(a_{\mathbf{k}r} a_{\mathbf{k}r}^* + a_{\mathbf{k}r}^* a_{\mathbf{k}r}) - a_{\mathbf{k}r} a_{-\mathbf{k}r} e^{-i2\omega_k t} - a_{\mathbf{k}r}^* a_{-\mathbf{k}r}^* e^{i2\omega_k t}] \end{aligned} \quad (17.16a)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} \mathbf{B}^2 &= \\ &= \frac{\hbar c^2}{4} \sum_{\mathbf{k}, r} \frac{k^2}{\omega_k} [a_{\mathbf{k}r} a_{-\mathbf{k}r} e^{-i2\omega_k t} + (a_{\mathbf{k}r} a_{\mathbf{k}r}^* + a_{\mathbf{k}r}^* a_{\mathbf{k}r}) + a_{\mathbf{k}r}^* a_{-\mathbf{k}r}^* e^{i2\omega_k t}] \end{aligned} \quad (17.16b)$$

Osservazione. Nell'espressione per il quadrato del campo magnetico compaiono dei prodotti scalari tra prodotti vettori; per calcolarli si può utilizzare la relazione generale

$$\varepsilon_{ijp} \varepsilon_{iqs} = \delta_{jq} \delta_{ps} - \delta_{js} \delta_{pq} \quad (17.17)$$

con cui si dimostra, ad esempio,

$$(\mathbf{k} \times \mathbf{u}_{\mathbf{k}r}) \cdot (\mathbf{k}' \times \mathbf{u}_{\mathbf{k}'r'}) = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}')(\mathbf{u}_{\mathbf{k}r} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}'r'}) - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}'r'}) (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}r}) \quad (17.18)$$

L'espressione dell'hamiltoniana è dunque la seguente:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, r} \hbar \omega_k (a_{\mathbf{k}r} a_{\mathbf{k}r}^* + a_{\mathbf{k}r}^* a_{\mathbf{k}r}) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, r} \hbar \omega_k (c_{\mathbf{k}r} c_{\mathbf{k}r}^* + c_{\mathbf{k}r}^* c_{\mathbf{k}r}) \end{aligned} \quad (17.19)$$

Si possono definire delle nuove quantità $x_{\mathbf{k}r}$ e $p_{\mathbf{k}r}$ per cui l'hamiltoniana assume una forma nota:

$$\begin{cases} x_{\mathbf{k}r} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} (c_{\mathbf{k}r} + c_{\mathbf{k}r}^*) \\ p_{\mathbf{k}r} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} (c_{\mathbf{k}r}^* - c_{\mathbf{k}r}) \end{cases} \Rightarrow \boxed{H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, r} (p_{\mathbf{k}r}^2 + \omega_k^2 x_{\mathbf{k}r}^2)} \quad (17.20)$$

i.e., una serie di oscillatori armonici di massa unitaria e frequenza ω_k .

Osservazione. L'hamiltoniana è indipendente dal tempo (i coefficienti $a_{\mathbf{k}r}$ sono costanti).

Momento elettromagnetico

Il momento (o quantità di moto) elettromagnetico è definito come

$$\mathbf{P} = \frac{1}{c^2} \mathbf{G} = \frac{1}{c} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad (17.21)$$

dove \mathbf{G} è il vettore di Poynting:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{c^2} \left(\int d^3x \, c \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, r} \hbar \mathbf{k} (a_{\mathbf{k}r} a_{\mathbf{k}r}^* + a_{\mathbf{k}r}^* a_{\mathbf{k}r}) \quad (17.22)$$

A questo punto possiamo promuovere $x_{\mathbf{k}r}$, $p_{\mathbf{k}r}$, $a_{\mathbf{k}r}$ e $a_{\mathbf{k}r}^*$ a operatori:

$$\begin{aligned} (x_{\mathbf{k}r}, p_{\mathbf{k}r}) &\mapsto (\hat{x}_{\mathbf{k}r}, \hat{p}_{\mathbf{k}r}) : & [\hat{x}_{\mathbf{k}r}, \hat{p}_{\mathbf{k}'r'}] &= i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{rr'} \\ (a_{\mathbf{k}r}, a_{\mathbf{k}r}^*) &\mapsto (a_{\mathbf{k}r}, a_{\mathbf{k}r}^\dagger) : & [a_{\mathbf{k}r}, a_{\mathbf{k}'r'}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{rr'} \end{aligned} \quad (17.23)$$

Osservazione. Si riconosce che a^\dagger e a sono gli operatori di creazione e distruzione visti per l'oscillatore armonico: i nomi derivano dal fatto che l'uno *crea* e l'altro *distrugge* un fotone (vedi prossima sezione).

In questi modo si ha

$$H = \sum_{\mathbf{k}, r} \hbar \omega_k \left(a_{\mathbf{k}r}^\dagger a_{\mathbf{k}r} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\mathbf{k}, r} \hbar \omega_k \left(N_{\mathbf{k}r} + \frac{1}{2} \right) \mapsto \sum_{\mathbf{k}, r} \hbar \omega_k N_{\mathbf{k}r} \quad (17.24)$$

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}, r} \hbar \mathbf{k} \left(a_{\mathbf{k}r}^\dagger a_{\mathbf{k}r} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\mathbf{k}, r} \hbar \mathbf{k} N_{\mathbf{k}r} \quad (17.25)$$

Si è posto nullo il contributo costante all'hamiltoniana. $L^{1/2}$ che compare nella sommatoria per \mathbf{P} invece non dà alcun contributo: la somma va su tutti i vettori \mathbf{k} possibili che sono due a due opposti e si elidono.

Osservazione. Se $N_{\mathbf{k}r} = 0$ per tutti i valori di \mathbf{k} ed r , il momento elettromagnetico è nullo, ma non l'energia: c'è un'energia di punto zero che vale

$$\sum_{\mathbf{k}, r} \frac{1}{2} \hbar \omega_k = \infty \quad \text{GULP!!} \quad (17.26)$$

Esiste quindi un energia del vuoto (!?)³

Ciò che ha significato fisico, però, sono le variazioni di energia: si vive anche se l'energia di punto zero risulta infinita.

³Vedi Effetto Casimir

17.1.1 Spazio dei fotoni - Spazio di Fock

Abbiamo visto che l'hamiltoniana è una serie di oscillatori armonici. Come nel caso dell'oscillatore armonico tridimensionale gli autostati dell'hamiltoniana-somma sono il prodotto tensore tra gli autostati delle singole hamiltoniane. Lo spazio di Hilbert \mathcal{H} con cui avremo a che fare è quindi un prodotto tensoriale di spazi di Hilbert per oscillatori armonici:

$$\mathcal{H} = \otimes_{\mathbf{k},r} \mathcal{H}_{\mathbf{k}r} \quad (17.27)$$

detto **spazio di Fock**. $\mathcal{H}_{\mathbf{k}r}$ ha stato fondamentale $|0\rangle_{\mathbf{k}r}$; l' n -esimo stato eccitato si ottiene dallo stato fondamentale applicando n volte l'operatore di creazione $a_{\mathbf{k}r}^\dagger$:

$$|n\rangle_{\mathbf{k}r} = \frac{(a_{\mathbf{k}r}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle_{\mathbf{k}r} \quad (17.28)$$

Lo stato in \mathcal{H} , autostato dell'hamiltoniana totale, è

$$|n_{\mathbf{k}_1 r_1}, n_{\mathbf{k}_2 r_2}, \dots, n_{\mathbf{k}_j r_j}, \dots\rangle = \otimes_j |n_{\mathbf{k}_j r_j}\rangle \quad (17.29)$$

Definiamo **stato di vuoto**, quello con $n_{\mathbf{k}_j r_j} = 0 \ \forall j$:

$$|0\rangle = \otimes_j |0\rangle_{\mathbf{k}_j r_j} \Rightarrow |n_{\mathbf{k}_1 r_1}, n_{\mathbf{k}_2 r_2}, \dots\rangle = \prod_j \frac{(a_{\mathbf{k}_j r_j}^\dagger)^{n_{\mathbf{k}_j r_j}}}{\sqrt{n_{\mathbf{k}_j r_j}!}} |0\rangle \quad (17.30)$$

Il valore di aspettazione in un generico autostato di \mathcal{H}

- del momento elettromagnetico è $\mathbf{P} = \sum \hbar \mathbf{k} n_{\mathbf{k}_j r_j}$;
- dell'energia è (trascurando quella del vuoto) $E = \sum \hbar \omega_k n_{\mathbf{k}_j r_j}$.

Definiamo quindi il fotone di momento $\hbar \mathbf{k}$, di energia $\hbar \omega_k$ e con polarizzazione $\epsilon_{\mathbf{k}r}$ come la singola eccitazione dell'oscillatore armonico con hamiltoniana $H_{\mathbf{k}r}$, *i.e.*, $|1_{\mathbf{k}r}\rangle = a_{\mathbf{k}r}^\dagger |0\rangle$.

Così lo stato avente n fotoni di uguale momento, energia, polarizzazione sarà l' n -esimo stato eccitato per l'hamiltoniana $H_{\mathbf{k}r}$.

Uno stato con 2 fotoni può essere

- $|0, \dots, 0, 2, 0, \dots\rangle = 2^{-1/2} (a_{\mathbf{k}r}^\dagger)^2 |0\rangle$ (se i due fotoni hanno uguale energia, momento e polarizzazione);
- $|0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots\rangle = a_{\mathbf{k}r}^\dagger a_{\mathbf{k}'r'}^\dagger |0\rangle$ (se hanno diversi energia, momento, polarizzazione).

Osservazione. Avendo definito il fotone di momento $\hbar \mathbf{k}$ e di energia $\hbar \omega_k$ come la singola eccitazione dello stato di vuoto, cioè $a_{\mathbf{k}r} |0\rangle$, possiamo calcolare la massa del fotone.

$$\begin{aligned} m^2 &= \frac{1}{c^4} [E^2 - c^2 p^2] = \\ &= \frac{1}{c^4} [(\hbar \omega_k)^2 - (\hbar k c)^2] = 0 \end{aligned} \quad (17.31)$$

Elicità

Un altro numero quantico, oltre a quelli per il momento elettromagnetico e l'energia, può essere quello legato all'**elicità**:

$$\mathbf{J} \cdot \frac{\mathbf{P}}{|\mathbf{P}|} = \pm \hbar \quad (17.32)$$

È la proiezione del momento angolare totale \mathbf{J} lungo la direzione del momento elettromagnetico e dà la polarizzazione del fotone. Pensiamo al fotone come ad un **bosone**, *i.e.*, una particella di spin intero, poiché l'elicità vale $\pm \hbar$: non si verifica che l'elicità sia nulla (ce lo aspetteremmo, perché per passare da $-\hbar$ a $+\hbar$ saltando di interi dovremmo passare per 0).

17.2 Emissione spontanea e stimolata

L'hamiltoniana 12.5 di una particella di massa m e carica e in un campo elettromagnetico, nelle nuove unità di misura e per il gauge scelto fin qui, diventa

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 = \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2}_{=H_0} - \underbrace{\frac{e}{2mc} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p})}_{=H_I} \quad (17.33)$$

In cui H_I è l'hamiltoniana di interazione

$$\begin{aligned} H_I &= -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \\ &= -\frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{k}, r} \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\omega_k V}} \left[\left(a_{\mathbf{k}r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}r} \cdot \mathbf{p} \right) e^{-i\omega_k t} + \left(a_{\mathbf{k}r}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}r} \cdot \mathbf{p} \right) e^{i\omega_k t} \right] = \\ &= \sum_{\mathbf{k}, r} W_{\mathbf{k}r} e^{-i\omega_k t} + W_{\mathbf{k}r}^\dagger e^{i\omega_k t} \end{aligned} \quad (17.34)$$

Lo stato del sistema si può vedere come il prodotto di una parte spaziale $|psi\rangle$ per lo stato dei fotoni $\otimes_{\mathbf{k}r} |n_{\mathbf{k}r}\rangle$, *i.e.*, lo stato del campo elettromagnetico; l'operatore \mathbf{p} agisce solo sulla parte spaziale, mentre \mathbf{A} (espresso come combinazione di $a_{\mathbf{k}r}$ e

$a_{\mathbf{k}r}^\dagger$) agisce sulla parte del campo e-m: i due operatori pertanto commutano. Come fatto nel capitolo 12 ci chiediamo quale sia la probabilità di transizione dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$ e unitamente di avere assorbimento o emissione di un fotone di momento $\hbar\mathbf{k}$ e polarizzazione $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r}$:

$$|i\rangle \otimes |\dots, n_{\mathbf{k}r}, \dots\rangle \rightarrow |f\rangle \otimes |\dots, n_{\mathbf{k}r} \pm 1, \dots\rangle$$

Assorbimento Se avviene l'assorbimento di un fotone lo stato finale sarà quello con il segno meno: l'unico contributo all'elemento di matrice tra gli stati complessivi iniziale e finale sarà dato dall'operatore di distruzione $a_{\mathbf{k}r}$.

$$\begin{aligned} \langle f, n_{\mathbf{k}r} - 1 | W_{\mathbf{k}r} | i, n_{\mathbf{k}r} \rangle &= -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k V}} \langle f, n_{\mathbf{k}r} - 1 | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} a_{\mathbf{k}r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i, n_{\mathbf{k}r} \rangle = \\ &= -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar n_{\mathbf{k}r}}{2\omega_k V}} \langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle \propto \sqrt{n_{\mathbf{k}r}} \end{aligned} \quad (17.35)$$

Emissione In questo caso, l'unico contributo è dato dall'operatore $a_{\mathbf{k}r}^\dagger$.

$$\begin{aligned} \langle f, n_{\mathbf{k}r} + 1 | W_{\mathbf{k}r} | i, n_{\mathbf{k}r} \rangle &= -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k V}} \langle f, n_{\mathbf{k}r} + 1 | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} a_{\mathbf{k}r}^\dagger e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i, n_{\mathbf{k}r} \rangle = \\ &= -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar (n_{\mathbf{k}r} + 1)}{2\omega_k V}} \langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle \propto \sqrt{n_{\mathbf{k}r} + 1} \end{aligned} \quad (17.36)$$

Si osserva quindi che, nel caso in cui non ci siano fotoni caratterizzati momento $\hbar\mathbf{k}$, energia $\hbar\omega_k$, polarizzazione $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r}$ (i.e., $n_{\mathbf{k}r} = 0$)

- la probabilità di assorbirne uno è nulla,
- quella di emetterne uno non lo è.

Questo modello del campo elettromagnetico spiega quindi come sia possibile l'emissione spontanea di fotoni.

Applichiamo la regola d'oro di Fermi per trovare la probabilità per unità di tempo di avere una transizione per emissione spontanea ($n_{\mathbf{k}r} = 0$).

$$dw^{(\text{em.sp.})} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}^\dagger|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega_k) d\nu \quad (17.37)$$

Il problema sta nel determinare quale sia la misura $d\nu$ e l'integrale W_{fi}^\dagger .

(i) Possiamo pensare di esprimere $d\nu$ in termini di $d^3\mathbf{k}$:

$$\begin{aligned} d\nu &= d^3\mathbf{n} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} k^2 dk d\Omega = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3 c^3} \omega_k^2 d\omega_k \end{aligned} \quad (17.38)$$

Essendo $(n_x, n_y, n_z) = (k_x, k_y, k_z)L/(2\pi)$ e $\omega_k/c = k$.

(ii) Per quanto riguarda l'elemento di matrice W_{fi}^\dagger , in approssimazione di dipolo:

$$\begin{aligned} W_{fi}^\dagger &= \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle \sim \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \left(-\frac{i}{\hbar} \right) [H, \mathbf{x}] | i \rangle = \\ &= -im\omega_{fi} \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{x} | i \rangle \end{aligned} \quad (17.39)$$

dove, nel nostro caso dell'emissione spontanea, si avrà $\omega_{fi} = \omega_k$.

Quindi

$$\begin{aligned} dw^{(\text{em.sp.})} &= \frac{V}{(2\pi)^2 \hbar c^3} \frac{e^2}{m^2} \frac{\hbar}{2V\omega_k} \omega_{fi}^2 |\langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{x} | i \rangle|^2 \omega_k^2 d\Omega = \\ &= \frac{e^2 \omega_k^3}{8\pi^2 \hbar c^3} |\langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{x} | i \rangle|^2 d\Omega \end{aligned} \quad (17.40)$$

Se non siamo interessati alla polarizzazione o alla direzione del fotone emesso si fa una somma:

$$w^{(\text{em.sp.})} = \frac{e^2 \omega_k^2}{3\pi \hbar c^3} |\langle f | V | i \rangle|^2 = \frac{4\alpha \omega_k^3}{3c^3} |\langle \alpha | V | i \rangle|^2 \quad \text{con } \alpha = \frac{e^2}{4\pi c \hbar} \quad (17.41)$$

(α è la costante di struttura fine nelle nuove unità, in cui $\varepsilon_0 = 1$).

Se invece $n_{\mathbf{k}r} \neq 0$, allora si parla di emissione stimolata. Si ha che

$$dw^{(\text{em.st.})} = (n_{\mathbf{k}r} + 1) dw^{(\text{em.sp.})} \quad (17.42)$$

Le osservazioni che si possono fare sono le seguenti:

- (i) la probabilità di avere l'emissione di un fotone con dati momento e polarizzazione è tanto più grande quanti più sono i fotoni in quello stato;
- (ii) il rapporto tra la probabilità di emissione stimolata e quella di assorbimento è

$$\frac{w^{(\text{em.})}}{w^{(\text{ass.})}} = \frac{n_{\mathbf{k}r} + 1}{n_{\mathbf{k}r}} \quad (17.43)$$

i.e., è sempre maggiore di 1; nel caso di una radiazione incidente, assumiamo che ci sia un numero infinito di fotoni in un dato stato, pertanto

$$w^{(\text{em.})} = w^{(\text{ass.})} \quad (17.44)$$

Formula di Planck per il corpo nero

Il processo di emissione/assorbimento di un fotone di un certo momento $\hbar k$ permette la transizione tra gli stati i ed f (per convenzione chiamiamo f quello ad energia più alta, i quello a energia più bassa): si giunge in f se dallo stato i si assorbe il fotone, si giunge in i da f emettendo un fotone. Chiamando γ il fotone, la *reazione* all'equilibrio si potrebbe scrivere così:

$$f \rightleftharpoons i + \gamma \quad \text{cioè} \quad N(i) w^{(\text{ass.})} = N(f) w^{(\text{em.})} \quad (17.45)$$

In parole: il numero di atomi che nell'unità di tempo assorbe un fotone dallo stato i eguaglia il numero di atomi per unità di tempo che emettono un fotone dallo stato f ($N(i)$ ed $N(f)$ sono il numero di atomi nello stato i ed f rispettivamente).

$$\begin{aligned} \frac{n_k + 1}{n_k} &= \frac{w^{(\text{em.})}}{w^{(\text{ass.})}} = \frac{N(i)}{N(f)} = \frac{e^{-E_i/\kappa T}}{e^{-E_f/\kappa T}} = e^{\frac{\hbar\omega_{fi}}{\kappa T}} \\ \Rightarrow \quad n_k &= \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\kappa T}} - 1} \end{aligned} \quad (17.46)$$

Bibliografia

- Claude Cohen-Tannoudji Bernard Diu, Franck Laloe. *Quantum Mechanics*. Wiley, 2006 (cit. a p. [31](#)).
- Goldstein, Herbert, Charles Poole e John L. Safko. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, 2000 (cit. alle pp. [55](#), [141](#)).
- Griffiths, David J. *Introduction to Quantum Mechanics*. 2004 (cit. alle pp. [158](#), [173](#)).
- Jackson, John David. *Classical Electrodynamics*. John Wiley e Sons, 1998 (cit. alle pp. [92](#), [141](#)).
- Jun John Sakurai, Jim J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 2010 (cit. alle pp. [45](#), [54](#), [59](#), [63](#), [94](#), [116](#), [119](#), [173](#)).
- Sakurai, Jun John. *Advanced Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1967.